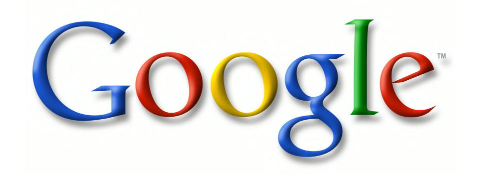
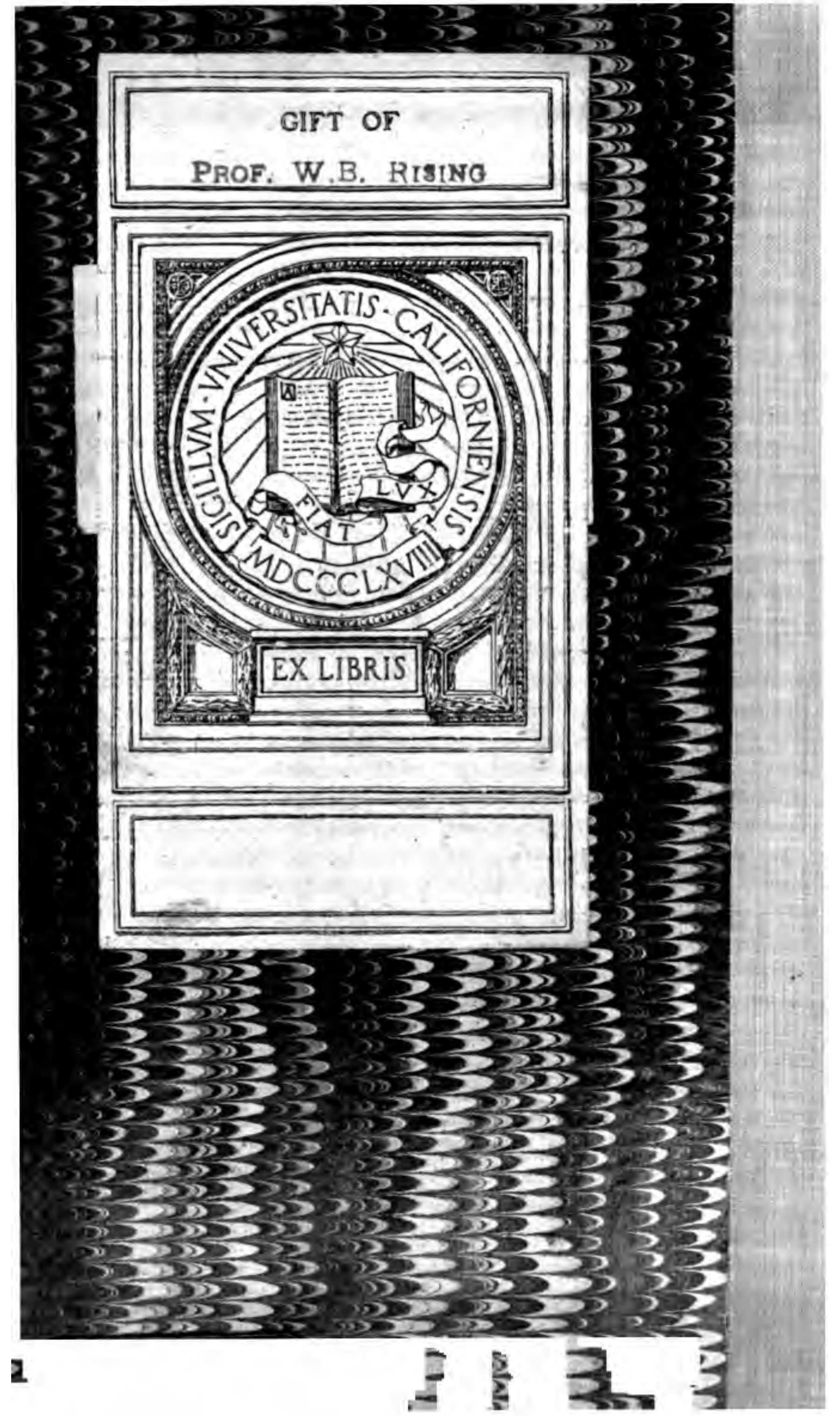
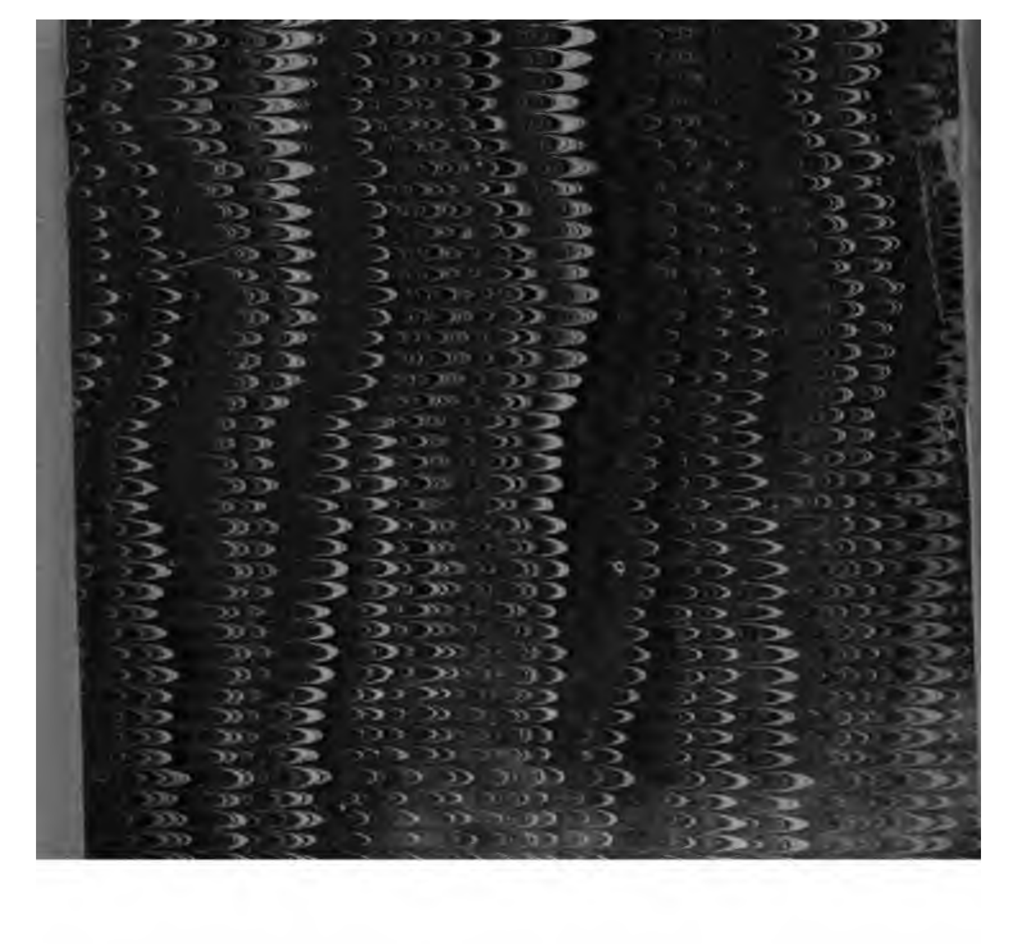





GIFT OF
PROF. W.B. RISING
SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS



Willard B. Rising



ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

GEH. HOFRATHE, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS UND DER PHARMACEUTISCHEN LEHRANSTALT ZU WIESBADEN, PROFESSOR DER CHEMIE, PHYSIK UND TECHNOLOGIE AM LANDWIRTHSCHAFTLICHEN INSTITUTE DASELBST.

FÜNFTER JAHRGANG.

MIT SECHZEHN HOLZSCHNITTEN UND FÜNF TAFELN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1866.



Inhaltsverzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien. Von A. Forster.

Beiträge zur Kenntniss und zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäuren.

Von

Rudolf Wagner.

Es gibt im Pflanzenreiche zwei Arten von Gerbsäuren, nämlich eine pathologische und eine physiologische.

α. Die pathologische Gerbsäure, gewöhnlich Tannin genannt, ist mit Sicherheit nur in pathologischen Gebilden der Species Quercus und Rhus nachgewiesen worden, nämlich in den in Folge des Stiches der Weibchen der Gallwespe sich bildenden Galläpfeln an den jungen Zweigen und Blattstielen von Quercus infectoria, Q. cerris, Q. austriaca, Q. ilex, ferner in den unter dem Namen der (pathologischen) Knoppern bekannten, aus dem Safte der jungen Eicheln (aber nicht der Fruchtbecher, wie man früher annahm), ebenfalls durch Veranlassung einer Cynipsart sich bildenden Auswüchse, endlich in den chinesischen oder japanesischen Galläpfeln, welche durch Blattläuse (Aphis) auf zwei Sumacharten, der Rhus javanica und Rh. semialata hervorgerufen werden. Dass diese Gerbsäure in anderen Rhusarten, in der Eichenrinde, im chinesischen Thee sich finde, beruht, wie ich gefunden habe, auf einem Irrthum.

Diese pathologische Gerbsäure ist dadurch charakterisirt, a) dass sie durch die Einwirkung verdünnter Säuren, sowie durch Gährung und Fäulniss sich spaltet und als Spaltungsproduct Gallussäure liefert; ausserdem bildet sich bei der Spaltung durch Wasseraufnahme ein zuckerähnlicher Körper, wahrscheinlich Glycose, welcher jedoch bei der Spaltung weiter zersetzt als Alkohol und Kohlensäure, als Milchsäure, Propionsäure, Buttersäure, Humuskörper etc. etc. auftritt. Das Mengenverhältniss der Gallussäure zu dem Zucker ist noch nicht festgestellt. b) Sie ist die einzige unter den Gerbsäuren, welche Pyrogallus-



säure ($C_6H_6O_3$) zu liefern vermag. c) Sie fällt Leim vollständig aus der wässerigen Lösung, ist aber nicht geeignet, Corium in technisch brauchbares und der Fäulniss widerstehendes Leder überzuführen.

β. Die andere Art der Gerbsäure — sie sei **physiologische** Gerbsäure genannt — ist diejenige, die in den Gerbematerialien der Rothgerber, namentlich in der Eichen-, Fichten-, Weiden-, Buchenrinde, dem Bahlah, der Valonia, den Dividivischoten und dem Sumach (von **Rhus typhina** und **Rh. coriaria**) sich findet und von der pathologischen Gerbsäure dadurch sich unterscheidet, dass sie durch Gährung und durch Einwirkung verdünnter Säuren sich nicht spaltet (ein für die Gerbezwecke höchst bedeutsames Verhalten), als Zersetzungsproduct nie Gallussäure und bei der trocknen Destillation nie Pyrogallussäure, sondern stets Oxyphensäure (Brenzcatechin $C_6H_6O_2$) liefert, und endlich Corium in Leder (in technischem Sinne) überzuführen vermag. Die so leicht durch ihr Verhalten zu neutralen Eisenoxydsalzen zu erkennende Oxyphensäure kann in vielen Fällen als Mittel zum Nachweise der physiologischen Gerbsäure in Pflanzentheilen angewendet werden *). Obgleich vor einigen Jahren, als das constante Vorkommen von Oxyphensäure in dem rohen Holzessig nachgewiesen wurde, behauptet worden ist **), dass die Oxyphensäure nicht nur direct aus einer Gerbsäure, sondern auch aus einem anderen (in Wasser, Alkohol und Alkalien unlöslichen) Bestandtheil der Hölzer entstehen kann, so glaube ich doch annehmen zu müssen, dass dieser Bestandtheil zu der Gerbsäure in der innigsten Beziehung steht und auf keinen Fall Cellulose ist. Baumwolle z. B. liefert bei der trocknen Destillation keine Spur von Oxyphensäure ***).

Nur die physiologische Gerbsäure ist in der That eine gerbende Säure. Die pathologische Gerbsäure wird nie bei dem eigentlichen Gerbprocesse des Rothgerbers, sondern nur als Adjuvans, zum Färben und Erschweren (der Seide), zur Tintebereitung, zur Darstellung der Gallussäure und der Pyrogallussäure benutzt. Beide Arten von Gerbsäure haben das mit einander gemein, dass sie auf die Papillen der

*) Vergl. Journ. f. prakt. Chem. LII. p. 450; LV. p. 66.

**) Journ. f. prakt. Chem. LXII. p. 508.

***) Ich nehme hier die Gelegenheit wahr, wiederholt auf die Wichtigkeit der Oxyphensäure, die mit geringen Schwierigkeiten aus den flüssigen Producten der trocknen Destillation des Gelbholzes in grosser Menge gewonnen werden kann, für photographische Zwecke aufmerksam zu machen. Vergl. **Dingler's** polyt. Journ. CXXXV. p. 375.

Schleimhaut der Zunge durch theilweises Incrustiren derselben eigenthümlich einwirken und das hervorrufen, was man mit dem Namen „adstringirender Geschmack“ zu bezeichnen pflegt; Leim aus der wässerigen Lösung fällen, indessen Niederschläge erzeugen, die sich in vieler Hinsicht verschieden verhalten, der durch pathologische Gerbsäure bewirkte Leimniederschlag fault sehr leicht, während der mit Eichengerbsäure (d. h. nicht im Berzelius'schen Sinne, sondern eine Gerbsäure aus der Eichenrinde) hervorgebrachte Leimniederschlag unter denselben Verhältnissen unter Wasser aufbewahrt, nach vier Wochen noch völlig unverändert sich erwies; mit den sauerstoffreichen Oxyden einiger Metalle wie des Eisens und Vanadins dunkle Färbung bewirken und, was mit dem vorerwähnten Verhalten zusammenhängt, vielen sauerstoffreichen Verbindungen, wie dem Silber- und Goldoxyd, der Chromsäure, der Uebermangansäure etc. den Sauerstoff mit grosser Begierde entziehen. Beide Gerbsäuren, die pathologische wie die physiologische, werden durch Alkalien bei Luftzutritt in kurzer Zeit unter Bildung von Humuskörpern zersetzt.

Zur Ermittelung des Atomgewichtes der physiologischen Gerbsäure, die in dem wichtigsten der Gerbematerialien, der Eichenrinde, sich findet, wurde die Zusammensetzung des gerbsauren Cinchonins bestimmt. Es wurde zu dem Ende eine Abkochung von Eichenspiegelrinde nach dem Filtriren mit einer wässerigen Lösung von neutralem schwefelsaurem Cinchonin (völlig rein und von derselben Probe, die zu allen späteren Versuchen diente) gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd gekocht und dadurch in gerbsaures Bleioxyd übergeführt. Der Bleiniederschlag wurde durch Schwefelwasserstoffgas (bei anderen Versuchen auch durch fortgesetztes Kochen mit einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Natron) zersetzt und die durch Erwärmen von allem Schwefelwasserstoff befreite und vom Bleisulfuret getrennte hellbraun gefärbte Flüssigkeit darnach mit Cinchoninlösung gefällt. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, getrocknet und gewogen, nach dem Wägen in Wasser suspendirt, zu der Flüssigkeit übermangansaures Kali tropfenweise zugesetzt, bis zur vollständigen Zerstörung der Gerbsäure. Zur Ermittelung der Cinchoninmenge waren drei Wege möglich, nämlich 1) die von Monier *) vorgeschlagene Gerbstoffbestimmung zu benutzen und ganz

*) Compt. rend. XLVI. p. 577; Dingl. polyt. Journ CXVIII. p. 209; Wagner's Jahresbericht 1858, p. 511.

einfach zur Zerstörung der Gerbsäure in obigem Niederschlage eine titrirte Lösung zu verwenden; die verbrauchten Kubikcentimeter der Lösung hätten dann sofort die Menge der Gerbsäure angegeben, aus welcher durch Subtraction von dem ursprünglich angewendeten Quantum des gerbsauren Cinchonins die Menge der Base erhalten worden wäre; 2) das früher (1862) von mir vorgeschlagene jodometrische Verfahren; 3) die directe Bestimmung des Cinchonins, welches in Form von bei 120° getrocknetem neutralem schwefelsaurem Cinchonin gewogen wird *).

1,554 Grm. bei 120° getrockneten gerbsauren Cinchonins ergaben 0,430 Grm. Cinchonin.

Da nun das Atomgewicht des Cinchonins nach der Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ = 308, so ist das der Eichengerbsäure 813. Zum Fällen von 1,00 Grm. Eichengerbsäure braucht man 0,3715 Grm. Cinchonin, entsprechend der Formel **) des gerbsauren Cinchonins:

$$2\,(C_{14}H_{16}O_8) + (C_{20}H_{24}N_2O).$$

Das neutrale schwefelsaure Cinchonin von der Formel $2(C_{20}H_{24}N_2O), SO_3, H_2O + 2\,H_2O$ enthält 82,133 Proc. Cinchonin, mithin entsprechen 0,3715 Grm. Cinchonin 0,4523 Grm. neutralem schwefelsaurem Salze. Diese Verhältnisse wurden der unten zu beschreibenden Methode der Gerbstoffbestimmung in den wichtigeren Gerbematerialien zu Grunde gelegt.

Da der Werth der Gerbematerialien allein von der Menge der in ihnen enthaltenen physiologischen Gerbsäure abhängig ist, so war es von Wichtigkeit, eine Prüfungsmethode zu haben, welche den Gehalt an Gerbstoff auf einfache und leicht ausführbare Weise mit einer für technische Zwecke genügenden Genauigkeit zu ermitteln gestattet. Und in der That hat es nicht an Vorschlägen, mitunter selbst sehr beachtenswerthen, gefehlt. Das Problem ist aber, trotz der vorzüglichen kritischen Arbeiten von F. Gauhe ***) und von W. Hallwachs †) bei weitem noch nicht gelöst. Auch nachstehende Bestimmungsmethode

*) Es wurde der letztere Weg gewählt und aus dem Abdampfungsrückstand der mit Schwefelsäure neutralisirten Flüssigkeit das Cinchoninsulfat mit Alkohol extrahirt.

**) Damit stimmt auch die Angabe Henry's überein, dass 1 Th. Gerbstoff 0,37 Th. Cinchonin fällt. Vergl. Journ. f. prakt. Chem. (1835) III. p. 1.

***) Diese Zeitschrift 1864, p. 122—133.

†) Gewerbeblatt für Hessen 1865, p. 409 u. 419; diese Zeitschrift im Bericht: Specielle analytische Methoden 1.

wird im günstigsten Falle die Frage nur einen Schritt weiter der Lösung zugeführt haben.

Die bisher üblichen Methoden der Gerbsäurebestimmung (wobei durchgängig ein fehlerhaftes Princip angewendet und bei der Bestimmung der physiologischen Gerbsäure vom Tannin der Galläpfel ausgegangen wurde) sind folgende:

I. Die Gerbsäure wird aus der Abkochung des Gerbematerials mit Leim oder mit Corium ausgefällt.

α. Das Corium wird (bei 100—120° getrocknet) vor und nach dem Versuche gewogen; die Gewichtszunahme gibt die Menge der Gerbsäure (Davy);

β. die Gerbsäure wird mit titrirter Leimlösung ausgefällt (von Fehling *);

γ. die Gerbsäure wird mit einer mit Alaun versetzten titrirten Leimlösung ausgefällt (G. Müller **); diese Methode wurde von Prof. Fraas ***) handlicher gemacht;

δ. es wird das specifische Gewicht der Abkochung mittelst eines Aräometers bestimmt, die Gerbsäure darauf mit Hülfe von Thierhaut entfernt und von Neuem das spec. Gew. der Flüssigkeit ermittelt. Die Abnahme des spec. Gew. ist dem Gerbstoffgehalt der ursprünglichen Flüssigkeit proportional (G. Hammer †).

II. Die Gerbsäure wird durch eine titrirte Chamäleonlösung zerstört:

α. und zwar mit Chamäleonlösung allein (E. Monier ††);

β. oder mit Chamäleonlösung und einem Indicator, wofür Löwenthal †††) Indigschwefelsäure oder ein indigschwefelsaures Salz anzuwenden vorschlug, indem der Versuch gezeigt hatte, dass Gerbsäure und Indig zu gleicher Zeit und zwar der Art oxydirt werden, dass mit dem letzten Antheil von Indig auch das letzte Atom Indigblau verschwindet.

---

*) Dingl. polyt. Journ. CXXX. p. 53; Wagner's Jahresbericht 1858, p. 512.

**) Wagner's Jahresbericht 1858, p. 510; 1859, p. 573.

***) Ergebnisse landwirthschaftl. und agriculturchem. Versuche. München 1861, 3. Heft p. 41—44.

†) Journ. f. prakt. Chem. LXXXI. p. 159; Dingl. polyt. Journ. CLIX. p. 300; Wagner's Jahresbericht 1860, p. 529.

††) Compt. rend. XLVI. p. 577; Dingl. polyt. Journ. CXVIII. p. 209.

†††) Journ. f. prakt. Chem. LXXXI. p. 150.

III. Die Gerbsäure wird durch essigsaures Kupferoxyd ausgefällt und das Verhältniss zwischen Gerbsäure und Kupferoxyd im Niederschlage

α. volumetrisch (H. Fleck *), oder

β. durch Wägen des Kupferoxydes nach dem Glühen des Niederschlages (Sackur und E. Wolff **))

bestimmt.

IV. Die Gerbsäure wird durch eine mit essigsaurem Natron versetzte Lösung von essigsaurem Eisenoxyd gefällt (R. Handtke ***)).

V. Die von R. Wildenstein ****) in Vorschlag gebrachte Gerbstoffbestimmungsmethode — nur anwendbar bei solchen Gerbematerialien, deren Gerbstoff durch Eisenoxydsalze schwarz gefällt wird, also gerade bei den meisten der in der Gerberei zur Anwendung kommenden **nicht** — ist eine chromometrische Probe und gründet sich auf die hellere oder dunklere Färbung, welche Streifen von schwedischem Filtrirpapiere mit einer Auflösung von citronensaurem Eisenoxyd imprägnirt annehmen, wenn man sie in nicht zu concentrirte Abkochungen der Gerbematerialien taucht.

VI. Nach der Methode von H. Risler-Beunat †), die auf einem von Persoz ††) vorgeschlagenen Verfahren fusst, wird die Gerbsäure durch Zinnchlorürlösung gefällt und in dem aus gerbsaurem Zinnoxydul bestehenden Niederschlage die Menge des beim Glühen gebildeten Zinnoxydes ermittelt.

VII. Die Gerbsäure wird (nach Gerland †††) mit einer mit Salmiak versetzten titrirten Lösung von weinsaurem Antimonoxyd-Kali gefällt.

VIII. Die von M. Mittenzwey ††††) vorgeschlagene Methode der Bestimmung von Gerbsäure basirt sich auf die Sauerstoffabsorption durch die Gerbsäure in alkalischer Lösung.

---

*) Gerberzeitung 1860, Nr 2, 3 u. 4; Wagner's Jahresbericht 1860, p. 531.

**) Krit. Blätter für Forst- u. Jagdwirthschaft 1861, p. 167—205; Wagner's Jahresbericht 1861, p. 624.

***) Journ. f. prakt. Chem. LXXXII. p. 345.

****) Diese Zeitschrift 1863, p. 137.

†) Ebendaselbst 1863, p. 287.

††) Persoz, Traité de l'impression des tissus I. p. 282.

†††) Diese Zeitschrift 1863, p. 419.

††††) Journ. f. prakt. Chem. XCI. p. 81; diese Zeitschrift 1864, p. 484.

IX. Commaille's Methode *) endlich gründet sich darauf, dass die Gerbsäure bei Gegenwart von Blausäure durch Jodsäure oxydirt wird.

Es ist nicht meine Absicht, vorstehende Methoden, welche von mir (bis auf die Commaille'sche Probe, die selbstverständlich für technische Zwecke nicht anwendbar ist) auf ihre Brauchbarkeit geprüft wurden, einer kritischen Beleuchtung zu unterwerfen, da die von mir erhaltenen Resultate im Wesentlichen mit den Beobachtungen und Ansichten von Gauhe, Hallwachs und Bolley **) übereinstimmen. Es sei nur bemerkt, dass ich mit den Proben von Fehling-Müller und H. Fleck stets leidlich übereinstimmende und technisch brauchbare Zahlen erhielt. Hammer's Probe ist äusserst sinnreich, es bedarf jedoch noch eines gründlichen Studiums der physiologischen Gerbsäure, um die Probe zur Ermittelung des Werthes der Gerbematerialien anwenden zu können. Mittenzwey's Methode endlich ist nur in gewissen Fällen anwendbar, da sehr viele organische Körper mit der Gerbsäure die Eigenschaft theilen, in alkalischer Lösung Sauerstoff zu absorbiren. Der Umstand übrigens, dass die Temperatur- und Luftdruckverhältnisse genau berücksichtigt werden müssen, machen die Probe Mittenzwey's, so genial und so beachtenswerth sie auch für die analytische Chemie ist, für den technischen Gebrauch unbequem.

Eine handliche Methode der Gerbstoffbestimmung, die vergleichbare und für die Technik brauchbare Resultate liefert, gehörte immer noch zu den frommen Wünschen der technischen Chemiker. Ist es mir nun auch nicht gelungen, die Lücke auszufüllen, so hoffe ich doch mit nachstehender Mittheilung einen Beitrag zur Lösung der Frage gegeben zu haben, welchen ich der Prüfung der Betheiligten anempfehle.

Der nahe liegende Gedanke, die Gerbsäuren, die häufig ohne weiteres der Klasse der Glycoside beigesellt werden, zu spalten und die Gerbsäurebestimmung einfach auf eine saccharometrische Probe zurückzuführen, konnte nicht realisirt werden, da die physiologischen Gerbsäuren unter den Verhältnissen, unter denen Tannin sich spaltet, nicht zersetzt werden, ferner, falls auch eine Spaltung einträte, die Gleichung, welche die Zersetzung ausdrückt, eine constante und glatte sein müsste, wenn sie als Basis einer Untersuchungsmethode dienen sollte.

*) Diese Zeitschrift 1864, p. 488.

**) Schweiz. polyt. Zeitschr. 1864, p. 164.

Die Eigenschaft der Alkaloïde mit der Gerbsäure schwerlösliche Verbindungen zu bilden, eine Eigenschaft, die schon von O. Henry zur Alkaloïmetrie in Vorschlag gebracht worden war, lässt sich mit Erfolg zur Bestimmung der Gerbsäure in den Gerbmaterialien anwenden, wobei freilich nicht zu übersehen ist, dass der Niederschlag in Wasser nicht unlöslich, sondern nur schwerlöslich ist, daher die Flüssigkeit nicht zu sehr verdünnt sein darf. Die Alkaloïde fällen ferner neben der Gerbsäure auch einige als Säuren sich verhaltende Farbstoffe (namentlich gelbe Pigmente, die Ruberythrinsäure der Krappwurzel dagegen wird durch Alkaloïde nicht gefällt), so dass bei der Werthbestimmung solcher Gerbmaterialien, die wie z. B. das Fisetholz und das Gelbholz neben der Gerbsäure noch gelbe Pigmente enthalten, die Resultate etwas zu hoch ausfallen. Bei den Gerberinden, dem Sumach und ähnlichen Materialien aber sind die erhaltenen Zahlen zufriedenstellend.

Bei meinen Versuchen wählte ich als Alkaloïd aus naheliegenden Gründen das Cinchonin; da die Base jedoch nicht verloren geht, so könnten ebenso gut auch Chinin, Morphin, Strychnin etc. Anwendung finden. Das durch Umkrystallisiren gereinigte neutrale schwefelsaure Cinchonin, wie es die Chininfabriken liefern, ist von constanter Zusammensetzung; eine Beimengung von Cinchonidin ist in Folge der Isomerie beider Basen unschädlich.

Es wurde von der Voraussetzung ausgegangen, dass die Gerbsäuren des Sumachs und ähnlicher Gerbematerialien sich analog der Gerbsäure der Eichenrinde verhalten und mit dem Cinchonin zu Verbindungen zusammentreten, analog der oben erwähnten Verbindung $2\,(C_{14}H_{16}O_{8}) + (C_{20}H_{24}N_{2}O)$.

Zuerst hatte ich die Absicht, die Gerbsäure aus der Abkochung des Gerbematerials durch überschüssiges Cinchonin zu fällen und den Ueberschuss des Cinchonins im Filtrat auf jodometrischem Wege nach der von mir im Jahre 1862 vorgeschlagenen Probe *) zu bestimmen. Schwierigkeiten in der Ausführung und Mangel an Uebereinstimmung in den Resultaten veranlassten mich jedoch, vorläufig von weiteren Versuchen in der angedeuteten Richtung abzusehen. Ein anderer Weg, der von mir mit Erfolg betreten wurde und welcher die Gerbstoffbestimmung in gewisser Hinsicht zu einer colorimetrischen machte, war der, dass mit einer titrirten Lösung von schwefelsaurem Cinchonin die Gerbsäure ausgefällt und als Indicator für die Beendigung der Probe

*) Diese Zeitschrift 1862, p. 102.

zur Cinchoninlösung eine höchst geringe Menge von essigsaurem Rosanilin gesetzt wurde.

Die neutralen Rosanalinsalze werden durch Gerbsäure ebenfalls gefällt und wäre das Rosanilin nicht ein Collectivname für ein Gemenge von homologen Phenyl- und Tolylverbindungen, sondern eine chemische Verbindung mit constantem Atomgewichte, so würde man sicher auch das Rosanilin oder eine ähnliche von dem Anilin derivirende Base zur Gerbstoffbestimmung verwenden können. In Combination mit Cinchoninlösung ist dagegen das Anilinroth ein vortreffliches Mittel, die Gerbsäure zu fällen, da die Beendigung der Probe durch die röthliche Färbung der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit angezeigt wird.

Die zu den Gerbstoffbestimmungen dienende Cinchoninlösung wird auf die Weise erhalten, dass man

4,523 Grm. neutrales schwefelsaures Cinchonin in Wasser bis zu 1 Liter löst und die Lösung mit essigsaurem Rosanilin (0,08 bis 0,10 Grm.) roth färbt. 1 CC. der Lösung entspricht 0,01 Grm. Gerbsäure, oder, wenn man 1 Grm. Gerbematerial zum Versuche anwendet, 1 Proc. Es ist vortheilhaft, die Lösung mit etwa 0,5 Grm. Schwefelsäure anzusäuern, da hierdurch die Unlöslichkeit des Niederschlags erhöht und dessen Absitzen befördert wird.

Bei allen unten angeführten Gerbstoffbestimmungen wurden 10 Grm. der gerbstoffhaltigen Substanz durch Auskochen mit destillirtem Wasser erschöpft und die Abkochungen nach dem Filtriren auf 500 CC. gebracht. 50 CC. davon (1 Grm. Gerbematerial entsprechend) wurden mit der Cinchoninlösung gefällt, bis die über dem flockigen Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht mehr trüb war, sondern eine schwach röthliche Färbung die Ausfällung der Gerbsäure anzeigte. Bei einiger Uebung ist es übrigens leicht, sofort aus der Beschaffenheit des Niederschlages und der Leichtigkeit, mit welcher er aus der Flüssigkeit sich absetzt, Schlüsse auf das Stadium der Probe zu ziehen, da der Niederschlag um so eher sich zusammenballt und die darüber stehende Flüssigkeit um so klarer erscheint, je näher der Punkt kommt, bei welchem alle Gerbsäure gefällt ist.

Bei vergleichenden Proben zweier Sorten eines und desselben Gerbmaterials ist es oft genügend, wenn ohne Bürette, sondern nur mit der Pipette gearbeitet wird, und man 50 CC. der Abkochung mit z. B. 15 CC. der Cinchoninlösung und 50 CC. derselben Abkochung mit 10 CC. der Cinchoninlösung versetzt. Sollten 15 CC. Cinchoninlösung zu viel und 10 CC. zu wenig sein, so lässt sich durch Zu-

sammengiessen der beiden Flüssigkeiten (wo in dem gegebenen Falle auf 1 Grm. Gerbematerial 12,5 CC. Cinchoninlösung kommen), wodurch man z. B. erfahren würde, ob der Gerbstoffgehalt mehr als 12,5 Proc. oder weniger, in jedem Falle aber mehr als 10 Proc. und weniger als 15 Proc. beträgt. Weitere Nutzanwendungen dieser Modification ergeben sich von selbst.

Nach vorstehender Methode untersucht, ergaben die Gerbematerialien folgende Gerbstoffgehalte:

Eichenspiegelborke	10,80	Proc.
Gewöhnliche Eichenrinde	6,25	»
Fichtenrinde	7,33	»
Buchenrinde	2,00	»
Sumach (I. Sorte)	16,50	»
Sumach (II. Sorte)	13,00	»
Valonia (I. Sorte)	26,75	»
Valonia (II. Sorte)	19,00	»
Dividivi	19,00	»
Bahlah	14,50	»
Entölte Weinkerne	6,50	»
Hopfen (Ernte 1865)	4,25	»

Die Niederschläge, aus gerbsaurem Cinchonin (nebst etwas gerbsaurem Rosanilin) bestehend, werden gesammelt und von Zeit zu Zeit verarbeitet, indem man dieselben mit überschüssigem Bleizucker und Wasser kocht, bis die röthliche Farbe der Niederschläge in eine braune übergegangen und alles Cinchonin in Lösung getreten ist. Aus der noch siedendheiss filtrirten Flüssigkeit wird der Ueberschuss des Bleies durch überschüssige Schwefelsäure abgeschieden und die vom Bleisulfat getrennte röthlich gefärbte Cinchoninlösung durch Eindampfen (erforderlichen Falles unter Zusatz von Schwefelsäure) etc. etc. in neutrales schwefelsaures Cinchonin übergeführt.

Da Cinchonin durch verdünntes Chamäleon nicht angegriffen, die Gerbsäure durch letztere aber sofort zerstört wird, so kann die Regenerirung der Niederschläge auch durch übermangansaures Kali geschehen.

Würzburg, den 31. März 1866.

Ueber die Bestimmung der Menge unorganischer und organischer Substanz in Fluss-, Brunnen- und Mineralwassern.

Von

W. Heintz.

In der Provinz Sachsen, wo die Runkelrübenzuckerfabrikation bedeutenden Aufschwung genommen hat, ist in neuerer Zeit der Fall häufig vorgekommen, dass diejenigen Zuckerfabriken, welche ihre Effluvien in wasserarme Bäche entlassen, die ihrerseits Fischteiche speisen, deshalb verklagt worden sind, weil einige Zeit, nachdem die Fabriken in Thätigkeit gekommen waren, die Fischzucht in diesen Teichen unmöglich wurde. Das Wasser solcher Bäche besitzt einen höchst unangenehmen Geruch, der allein schon die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs erkennen lässt, ist weisslich trübe, offenbar von ausgeschiedenem Schwefel, und auf dem Boden derselben findet sich ein nur sehr dünner weisslicher Ueberzug von Schwefel, der einen dunkelschwarzen von Schwefeleisen bedeckt. Die gewöhnliche Vegetation in diesen Bächen ist fast ganz vernichtet; dagegen finden sich Massen eigenthümlicher, aus äusserst feinen Fäden bestehender pflanzlicher Gebilde, auf deren Erzeugung der Professor der Landwirthschaft Dr. Kühn hierselbst in einem gerichtlichen Gutachten aufmerksam gemacht hat. Derselbe hat sie als zu der Abtheilung der Leptomiteen, zur Gattung Hygrocrocis gehörend und der Hygrocrocis nivea (Kützing) nahe stehend erkannt.

Bei einem solchen Process als Sachverständiger zu Rathe gezogen, habe ich den Nachweis geliefert, dass diese Pilzalgen Schwefelwasserstoff erzeugen. Schon Lothar Meyer *) hat bei Gelegenheit der Untersuchung der Landecker Schwefelwasser bewiesen, dass die darin befindlichen Algen offenbar aus ebenfalls vorhandenen schwefelsauren Salzen Schwefelwasserstoff zu erzeugen im Stande sind. Während aber deren Wirkung in diesem Sinne nach Monaten der Einwirkung im Dunkeln beobachtet wurde, habe ich dieses Gas durch die erwähnte Hygrocrocisart im Licht und in wenigen Tagen sich bilden sehen.

Durch diese Schwefelwasserstoffbildung mittelst der die ganze Länge des Bachs auskleidenden Pilzalgen erklärt es sich, dass dieses

*) Journ f pract Chem., Bd. 91, S. 6.

durch den Sauerstoff namentlich in bewegtem Wasser so leicht sich unter Abscheidung von Schwefel oxydirende Gas sehr fern von den fraglichen Fabriken noch in sehr merklicher Menge in dem Bachwasser zu finden ist. Dass es aber in fortwährender Zersetzung begriffen ist, ergibt sich aus der weisslichen Trübung des Wassers. Es erklärt sich aus dieser Schwefelwasserstoffbildung die eigenthümliche Beschaffenheit des Bachbettes. Das in demselben befindliche Eisenoxyd muss nothwendig in Schwefeleisen übergehen, und wo dieses mit Sauerstoff in Berührung kommt, also in seiner obern Schicht, muss es, indem es wieder oxydirt wird, Schwefel abscheiden. Daher der weissliche Ueberzug des schwarzen Schwefeleisens auf dem Bachboden.

Es hat sich aber ferner aus dieser Untersuchung ergeben, dass die Bildung der Hygrocrocisfäden unter gleichzeitiger Verminderung der Menge der löslichen organischen Substanz im Wasser stattfindet, dass also diese bei der Bildung der Schwefelwasserstoff entwickelnden Algen mitwirken, also wohl als letzte Ursache der Unmöglichkeit anzusehen sind, in dem mit diesem Bachwasser gespeisten Teiche Fische zu züchten.

Bei den zu dieser Untersuchung erforderlichen Wasseranalysen kam es darauf an, die Menge der organischen Substanz genau zu bestimmen. Die dazu vorgeschriebenen Methoden sind aber nichts weniger als zufriedenstellend. H. Rose *) schreibt vor, zunächst durch Verdampfen des Wassers und Trocknen des Rückstandes bei 100 °, später bei 150 ° C. die Gesammtmenge der nichtflüchtigen Substanzen und dann durch Glühen und mehrfaches Eintrocknen der geglühten Masse mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak im Wasserbade und Wägen des Rückstandes die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile zu bestimmen. Durch die Differenz soll die Menge der organischen Substanz ermittelt sein.

Allein weder die Bestimmung dieser, noch auch die der unorganischen Bestandtheile der Wasser kann nach dieser Methode genau ausfallen. Ist schwefelsaurer Kalk oder ein lösliches Magnesiasalz im Wasser, so werden diese durch die Operation zersetzt, das Chlormagnesium schon durch blosses Abdampfen, alle Kalk- und Magnesiasalze aber durch das Betröpfeln mit kohlensaurem Ammoniak. Wenn nun auch bei dem Abdampfen ein grosser Theil der gebildeten Ammoniaksalze zersetzt werden mag, so dass sich schwefelsaure alkalische Erden

*) H. Rose, Traité de chimie analytique. T. 2, p. 1123.

und Chlorverbindungen derselben wieder bilden und kohlensaures Ammoniak entweicht, so kann diese Umsetzung doch schwerlich jemals vollständig erfolgen. Ebensowenig kann der etwa vorhandene schwefelsaure Kalk oder die vorhandene kohlensaure Magnesia vom Wasser gänzlich befreit werden, wenn nur bei 100° C. getrocknet wird.

Dieser letztere Umstand würde allerdings mehr die Bestimmung der unorganischen als der organischen Substanzen tangiren. Wenn man nämlich von der Menge des bei 100° C. zurückbleibenden Trockenrückstandes die Menge der ebenfalls bei 100° C. getrockneten unorganischen Substanzen abzieht, so muss in beiden Fällen die gleiche Menge Wasser an den schwefelsauren Kalk und an die kohlensaure Magnesia gebunden bleiben. Der Wassergehalt derselben kann also keine Fehlerquelle für die Bestimmung der organischen Substanz sein. Allein diese ist häufig auch noch dadurch gefährdet, dass Verbindungen organischer Säuren vorhanden sind, die durch die Einäscherung in kohlensaure Salze übergehen. Die Menge der organischen Substanz wird in diesem Falle nothwendig um die Menge der neugebildeten Kohlensäure zu gering ausfallen. Ist die organische Substanz an Magnesia gebunden, so ist der Fehler noch grösser, weil die entstehende kohlensaure Magnesia bei der Trockentemperatur noch ziemlich viel Wasser bindet.

Fresenius *) gibt zu, dass die Bestimmung der unorganischen Bestandtheile nicht genau sein könne, sie gebe nur eine ungefähre Controle für die Einzelbestimmungen. Indessen eine solche ungefähre Controle ist gar keine Controle **). Nur dann kann die Wägung der Gesammtsumme der unorganischen Substanzen dafür einen Werth haben, wenn sie dieselbe wirklich richtig angibt. Wie kann man die Summe nach genauen Methoden ausgeführter Einzelbestimmungen durch eine ungenaue Gesammtbestimmung controliren wollen?

Die Erfahrungen, welche ich bei Gelegenheit der eben erwähnten gutachtlichen Angelegenheit gemacht habe, veranlassen mich eine abgeänderte Methode zur Bestimmung der organischen Substanzen in Wassern vorzuschlagen, welche genauere Resultate liefern muss.

Eine für alle Fälle passende Methode, die Summe der unorganischen Substanzen zu ermitteln, lässt sich freilich nicht geben. Doch aber will ich im Folgenden eine Methode beschreiben, die wenigstens

*) Fresenius, Anl. z. quant. chem. Analyse, 5. Aufl., S. 664, 8 u. 10.

**) Vergl übrigens hierzu meine Bemerkungen am Schlusse dieser Abhandlung. R. F.

in den allermeisten Fällen erlaubt, ein Gesammtgewicht unorganischer Stoffe zu ermitteln, welches als eine Controle für die Summe der Einzelbestimmungen benutzt werden kann.

Zu letzterer Bestimmung wählt man einen geräumigen Platintiegel, der mit einem gut schliessenden Deckel versehen sein muss. Er wird geglüht und gewogen und darauf die vorher in einem andern Gefäss abgemessene oder abgewogene Wassermenge, etwa so viel, dass circa 0,3—0,6 Grm. Rückstand bleiben, darin vorsichtig abgedampft, indem man Sorge trägt, dass die Hitze nie 100° C. erreicht und dass nach jedesmaligem Nachgiessen von Wasser das Platingefäss kurze Zeit mit einem Uhrglase bedeckt wird, um das Verspritzen durch die sich entwickelnden Gasbläschen zu verhindern.

Nachdem das Wasser verdunstet ist, trocknet man den Rückstand bei 150—160° C., bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt. Hierdurch wird die Menge der Trockensubstanz bestimmt.

Um nun die organische Substanz ohne Verlust an unorganischer Substanz, namentlich an Alkalisalzen, wovon sich leichter eine wägbare Menge verflüchtigt, als man gewöhnlich annimmt, zu verbrennen, bedeckt man das Platingefäss mit dem Deckel und erhitzt es mit einer spitzen Flamme nach und nach stellenweise bis zum ebenbeginnenden Glühen, bis alle Stellen mehrmals die beginnende Glühhitze erhalten haben. Nach dem Erkalten öffnet man das Platingefäss und merkt sich diejenigen Stellen desselben, wo der Inhalt noch schwärzlich oder grau erscheint. Nachdem man es wieder bedeckt hat, wiederholt man das Erhitzen in der beschriebenen Weise noch einmal, indem man besonders die Stellen des Platingefässes, die innen noch grau oder schwarz gewesen waren, in's Auge fasst. So gelingt es in der Regel, die ganze Menge der Kohle zu verbrennen, ohne auch nur Spuren von Chloralkalien zu verjagen, weil einerseits die Schmelzung der Chlorverbindungen und damit das Eingeschlossenwerden von Kohle vermieden wird, andererseits die vielleicht sich bildenden kleinen Mengen Dampf der Chloralkalien an kälteren Stellen des gut geschlossenen Tiegels sich wiederansetzen können. Bei meinen Versuchen blieb nur eine zu vernachlässigende Spur Kohle zurück. Nur in einem Falle, wo anstatt des Platintiegels ein Porcellantiegel angewendet worden war, betrug die Menge der unverbrannten Kohle einige Milligramme. Durch Bestimmung dieser Kohle kann indessen der dadurch entstehende Fehler leicht eliminirt werden.

Man hat nämlich nur nach vollständiger Beendigung des Versuchs, auch der gleich zu beschreibenden Kohlensäurebestimmung, die

unorganische Substanz in Salzsäure zu lösen, das Unlösliche auf einem mit Salzsäure und Wasser gewaschenen, getrockneten und gewogenen Filtrum zu sammeln und zu waschen und das Gewicht des bei 100° getrockneten Rückstandes, endlich nach dem Glühen die Menge des Glührückstandes zu bestimmen. Die Differenz der beiden Bestimmungen gibt die Menge der unverbrannt gebliebenen Kohle an.

Der Rückstand im Platintiegel wird nun angefeuchtet, mit einem gut abgeschmolzenen Glasstab möglichst fein zerkleinert und mit destillirtem Wasser übergossen. Durch die Flüssigkeit wird darauf mit den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln längere Zeit kohlensaures Gas geleitet. Man dampft dieselbe nun ebenso vorsichtig wie zuerst nochmals ein, und wägt, nachdem man wieder bei 150—160° getrocknet hat. Der so erhaltene Rückstand enthält in den allermeisten Fällen alle unorganischen Substanzen des Abdampfrückstandes in derselben Menge. Die Kohlensäuremenge freilich kann sich geändert haben, wenn salzartige Verbindungen organischer Substanzen mit unorganischen Basen in dem Trockenrückstande des Wassers vorhanden waren. Dieser Umstand ist aber unwesentlich, wenn es sich darum handelt, diese Bestimmung nur zur Controle für die Summe der Einzelbestimmungen der unorganischen Substanzen zu benutzen. Man hat in diesem Falle bei der Berechnung der Einzelbestimmungen nur die Menge der bei 150°—160° Kohlensäure zurückzuhalten fähigen Basen, die übrig bleiben, wenn man die den gefundenen Mengen Schwefelsäure und Chlor entsprechenden in Abzug bringt, mit eben so viel Kohlensäure verbunden zu betrachten, als sie bei jener Temperatur zu binden vermögen. Kali, Natron und Kalk sind also als neutrale koklensaure Salze, die Magnesia als vierfach gewässerte dreiviertel kohlensaure Magnesia ($3\,CO_2 + 4\,MgO + 4H_2O$), Eisenoxyd und Thonerde aber als freie Basen in Rechnung zu bringen.

Kommt es aber darauf an, die Menge der im Verdampfungsrückstand vorhandenen unorganischen Substanzen wirklich genau zu bestimmen, so kann dies mittelst einer einfachen Correction leicht geschehen. Man bestimmt nämlich nach einer genauen Methode den Kohlensäuregehalt sowohl einer bei 150°—160° getrockneten und gewogenen Menge des Verdampfungsrückstandes als der bei dem letztbeschriebenen Versuch zurückgebliebenen unorganischen Substanzen, zieht diese Quantität Kohlensäure von dem Gewicht der letztern ab und zählt dagegen erstere Quantität hinzu. Hat man nicht bei beiden Versuchen die gleiche Menge Wasser oder Trockenrückstand angewendet, so muss natürlich diese Quantität Kohlensäure gemäss der bei

dem anderen Versuch angewendeten Menge derselben umgerechnet werden.

Es tritt nur dadurch eine Schwierigkeit ein, dass es nicht leicht gelingt die Gesammtmenge des Tiegelinhalts in den zur Kohlensäurebestimmung dienenden Apparat zu bringen. Einen Theil davon abzuwägen, ist nicht thunlich, weil beim Verdampfen sich gerade der kohlensaure Kalk zuerst ausscheidet und sich dabei so fest an die Wand des Gefässes ansetzt, dass er in dem Rückstande im Tiegel in grösserer Menge vorhanden sein muss, als in der Portion der Masse, die herauszuschaffen gelingt. Um daher ein richtiges Resultat zu erzielen, muss man ein anderes Verfahren einschlagen, welches sowohl für den bei 150—160° getrockneten Trockenrückstand, als für die in der eben angegebenen Weise erhaltene unorganische Substanz Anwendung findet.

Man bringt möglichst viel des bei 150—160° getrockneten Rückstandes in den zur Kohlensäurebestimmung dienenden Apparat, reibt dann den Tiegel mit zuvor mit Salzsäure ausgekochtem, gewaschenen und geglühten Seesand aus und spült endlich alles in den Kohlensäureapparat hinein, worauf die Kohlensäurebestimmung in bekannter Weise ausgeführt wird.

Diese Methode, die Gesammtmenge der unorganischen Substanzen in einem Wasser zu bestimmen, führt indessen in dem gewiss nur äusserst seltenen Falle zu unrichtigen Resultaten, wenn Magnesia an organische Substanz gebunden in dem Wasser enthalten ist. Diese bleibt nach dem Glühen des Trockenrückstandes, Behandeln desselben mit Kohlensäure und Wasser, Eindampfen und Trocknen bei 150—160° C. als $^3/_4$ kohlensaure Magnesia zurück, welche bei dieser Temperatur noch Wasser bindet. Eine Correction für diesen Fehler lässt sich nicht wohl anbringen.

Ein anderer Umstand, welcher einen Einfluss auf die Bestimmung der unorganischen Substanzen ausüben kann, ist der, dass die vorhandenen Oxyde des Eisens und Mangans ihren Sauerstoffgehalt ändern können. Allein die Menge dieser Substanzen ist in der Regel in den Wassern so gering, dass der dadurch entstehende Fehler kaum durch die feinsten Waagen angegeben wird.

Ferner kann die vorhandene Kieselsäure etwas Kohlensäure austreiben. Auch deren Menge ist in der Regel so gering, dass dadurch kein erheblicher Fehler entstehen kann.

Sind wesentliche Mengen salpetersaurer Salze vorhanden, so ist die genaue Bestimmung nicht möglich, allein auch die Menge dieser ist

fast immer zu gering, um einen bedeutenden Einfluss ausüben zu können.

Ein wichtigerer Fall, in welchem die Bestimmung der unorganischen Substanzen ungenau werden kann, tritt ein, wenn Chlormagnesium in dem Wasser vorhanden ist. Dieses wird bekanntlich leicht durch Abdampfen wenigstens zum Theil in Chlorwasserstoffsäure, die entweicht und in basisches Chlormagnesium zersetzt. In diesem Falle bringt man in den Tiegel, in welchem die Verdampfung geschehen soll, eine zur Zersetzung des Chlormagnesiumgehalts des Wassers genügende, genau gewogene Menge geglühten kohlensauren Natrons, fügt dann das abgemessene, oder abgewogene Wasser hinzu, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand genau wie oben beschrieben, bringt aber von dem Gewichte des nach dem Glühen und Behandeln mit Kohlensäure bleibenden Rückstandes die zugesetzte Menge kohlensauren Natrons in Abzug. Allerdings wird bei Anwendung dieser Methode die Bestimmung ebenfalls etwas ungenau, weil beim Eindampfen ein Theil der Kohlensäure entweicht, welche von dem kohlensauren Natron auf die aus dem Chlormagnesium entstehende Magnesia übergeht. Allein da die sich bildende kohlensaure Magnesia selbst bei 160° C., ja selbst bei 200° C. noch Wasser enthält, so ist der Fehler sehr unbedeutend. Die Verbindung, welche unter diesen Umständen zurückbleibt, ist nämlich vierfach gewässerte $^3/_4$ kohlensaure Magnesia $3\,CO_2 + 4\,MgO + 4\,H_2O$, deren Atomgewicht 364 ist, während die ihr entsprechende Menge neutrale kohlensaure Magnesia 336 wiegt. Ist daher die Menge des vorhandenen Chlormagnesiums unbedeutend, so kann der Fehler vernachlässigt werden. Bei grösserer Menge aber kann man sich nur durch eine Correction helfen. Man zieht nämlich von dem Gewicht des wie beschrieben erhaltenen Glührückstandes das Product ab, welches man durch Multiplication des vorhandenen Chlormagnesiums [aus der Menge Chlor berechnet, welche nach Vertheilung der stärkeren Basen (Kali, Natron und Kalk) an die Schwefelsäure und der restirenden an das Chlor übrig bleibt] mit $^7/_{95}$ erhält. Diese Differenz muss der Summe der Einzelbestimmungen der unorganischen Substanzen nahe zu gleich sein. So kann trotz der Gegenwart des Chlormagnesiums eine Controlzahl dafür gefunden werden.

Eine genaue Bestimmung aber der im Wasserrückstand enthaltenen unorganischen Substanzen ist bei Gegenwart von Chlormagnesium nicht wohl möglich. Denn auch diese Correction ist dazu zu unsicher, weil sie von der Menge des Chlormagnesiums abhängt, auf welcher sich

die Summe der Fehler fast aller Einzelbestimmungen der unorganischen Bestandtheile häuft.

Dessenungeachtet lässt sich auch in diesem Falle die Menge der organischen Substanzen genau finden. Weiter oben habe ich die Methode beschrieben, welche in dem Falle, wenn das Wasser kein Chlormagnesium und keine organisch saure Magnesia enthält, angewendet werden kann, um die Menge der in dem Trockenrückstande desselben enthaltenen unorganischen Substanzen wirklich genau zu bestimmen, und auch der Correction Erwähnung gethan, die bei dieser Bestimmung angebracht werden muss, wenn organische Substanzen im Wasser vorhanden sind. Kennt man aber die Menge der unorganischen Substanzen im Trockenrückstand und diesen selbst genau, so ist durch die Differenz die wahre Menge der organischen Substanz unmittelbar gefunden.

Ist aber Chlormagnesium oder eine Verbindung der Magnesia mit organischer Substanz vorhanden, so bestimmt man die Quantität der organischen Substanzen auf folgende Weise:

Zwei gleiche Mengen Wasser werden mit genau gleichen, zur Zersetzung der Magnesiaverbindungen genügenden Mengen kohlensauren Natrons versetzt, die eine in einem gewogenen geräumigen Platintiegel, die andere in einem geräumigen Porcellantiegel abgedampft und überhaupt genau so behandelt, wie oben zur Bestimmung der unorganischen Substanzen und des Kohlensäuregehalts des Rückstandes einerseits, des Verdampfungsrückstandes andererseits angegeben ist.

Zieht man von den beiden Rückständen die darin enthaltene Kohlensäure ab und nimmt man die Differenz dieser Differenzen, so erhält man die Menge der vorhandenen organischen Substanz.

Durch Elementaranalyse lässt sich nur der Kohlenstoffgehalt der organischen Substanz des Verdampfungsrückstandes genau ermitteln. Die Verbrennung führt man am besten mit chromsaurem Bleioxyd aus. Wenn man eine Controle für die geschehene vollkommene Verbrennung haben will, so verbrennt man im Schiffchen mit einem Gemisch von Kupferoxyd und etwas Bleioxyd im Sauerstoff, legt auch zur Sicherheit, namentlich wenn salpetersaure Salze im Wasser vorhanden sein sollten, metallisches Kupfer vor. Nach geschehener Verbrennung wägt man nur das Chlorcalciumrohr, wenn man auch das gebildete Wasser bestimmen will und verbindet nun Kaliapparate und Chlorcalciumrohr mit einem Kolben, in welchen man die in dem Schiffchen zurückgebliebene Substanz eingespült hat. In diesen Kolben wird ein Gläschen mit Salzsäure gehängt und dieses nach luftdichter

Verbindung desselben mit einem kohlensäurefreie Luft zuleitenden Rohr mit dem Kolbeninhalt gemischt. Nachdem durch den Luftstrom alle Kohlensäure dem Kaliapparat zugeführt sein muss, werden auch diese gewogen. Von der dadurch ermittelten Kohlensäuremenge muss natürlich die in dem Verdampfungsrückstand ursprünglich vorhandene, die also auch bestimmt werden muss, abgezogen werden. Der Rest der Kohlensäure entspricht der Menge Kohlenstoff in der organischen Substanz wenn in dem Rückstande im Schiffchen keine Kohle mehr enthalten ist. Diese Kohle kann so bestimmt werden, wie es oben schon beschrieben ist.

Hat man den Inhalt des Schiffchens nach der Verbrennung (in einem vorher mittarirten, die Luft abschliessenden Apparat) genau gewogen, und ebenso die Kohlensäuremenge bestimmt, welche in diesem Rückstande noch enthalten ist, so lässt sich auch die Menge Sauerstoff annähernd ermitteln, welche in dem Trockenrückstande an Kohlenstoff und Wasserstoff gebunden ist. Zu dem Ende hat man nur von der Quantität des Schiffcheninhalts die Menge Kohlensäure abzuziehen, die darin noch enthalten ist, dagegen zu dieser Differenz die in dem Trockenrückstande ursprünglich enthaltene Menge Kohlensäure, ferner den Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt der organischen Substanz hinzuzuzählen und diese Summe endlich von der Quantität des Abdampfrückstandes abzuziehen.

Allein die so gefundene Sauerstoffmenge, so wie die direct bestimmte Wasserstoffmenge gehört nicht allein der organischen Substanz an. Vielmehr ist wohl immer selbst in dem bei 150—160° C. getrockneten Abdampfrückstande Wasser enthalten. Es ist vor Allem die basisch-kohlensaure Magnesia, welche stets Wasser zurückhält und selbst bei 200° C. nicht abgibt. Ausserdem kann in dem glühenden Luftstrom etwas der Salze aus dem Schiffchen verflüchtigt sein. Indessen ist dieser Verlust, wenn man das Verbrennungsrohr in ein mit Magnesia gefülltes Eisenschiffchen gelegt hat und mittelst Gas erhitzt nur sehr unbedeutend, wie mich die directe Wägung desselben gelehrt hat. Die Sauerstoffbestimmung kann aber auch dadurch etwas zu hoch ausfallen.

Die beschriebene Methode der Bestimmung der Gesammtmenge der unorganischen und der organischen Substanzen basirt auf der Voraussetzung, dass beim Abdampfen von Lösungen kohlensaurer Magnesia in kohlensaurem Wasser in der Kochhitze und beim Trocknen des Rückstandes bei 150—160° C. eine Verbindung von der Zusammensetzung $3CO_2, 4MgO + 4H_2O$ zurückbleibt. Dass dies der Fall ist

geht nicht aus den Versuchen von H. Rose*) hervor, da derselbe durch Kochen aus der Lösung in kohlensaurem Wasser gefällte kohlensaure Magnesia nicht untersucht hat. Deshalb habe ich einen besondern Versuch ausgeführt.

Reine Magnesia wurde in vielem Wasser vertheilt und durch einen anhaltenden Strom Kohlensäure in Auflösung gebracht. Die filtrirte Flüssigkeit wurde kochend bis auf ein kleines Volum verdunstet, der entstandene Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt und an der Luft getrocknet.

Der lufttrockene Niederschlag verlor bei 100° C. merklich an Gewicht, bei Steigerung der Temperatur auf 160° C. nur einige Milligramme und selbst bei 200° C. wurde dann das Gewicht nicht mehr bedeutend verändert.

Die so getrocknete Substanz bestand aus:

		Berechnet:	
Magnesia	43,79	43,96	$4\,MgO$
Kohlensäure	35,53	36,26	$3\,CO_2$
Wasser	20,34	19,78	$4\,H_2O$
	99,71	100	

Es scheint zwar als wäre die Kohlensäurebestimmung viel zu niedrig, die Wasserbestimmung zu hoch ausgefallen. Indessen, wenn man bedenkt, dass diese beiden Körper nach Art der organischen Elementaranalyse bestimmt sind, bei welcher man einen Verlust von $^1/_4$ Proc. Kohlenstoff und ein Zuviel von 0,1 Proc. Wasserstoff zugibt, was einer Kohlensäure- und einer Wasserdifferenz von fast je einem Procent entspricht, so dürfte die Analyse den genügenden Beweis liefern für die Richtigkeit der aufgestellten Formel, umsomehr als die in einer besondern Probe durch Glühen im Tiegel bestimmte Magnesia sehr gute Uebereinstimmung zeigt.

Dass aber die Bestimmung der unorganischen und somit auch der organischen Substanzen in Wassern in der beschriebenen Weise mit der Summe der Einzelbestimmungen übereinstimmende Resultate liefert, ist durch folgende Versuche nachgewiesen:

Von zweien Wassern, welche bei dem im Eingange erwähnten Rechtsstreite analysirt worden, wurden, da dieselben die Magnesia nur

*) Pogg. Ann. Bd. 88, S. 447.

als kohlensaures Salz enthielten, Proben ohne Zusatz von kohlensaurem Natron zur Ermittelung der Summe der unorganischen Bestandtheile verwendet, und zwar von der Probe I., die wesentliche Mengen organischsaurer Salze enthält, zwei, von der Probe II., die frei davon war, nur eine Bestimmung ausgeführt. Die Mengen Rückstand, welche im Liter gefunden wurden, (bei I. mittelst der Kohlensäurebestimmung corrigirt) waren:

I.		II.
a.	b.	
0,6821	0,6787	0,6698.

Die Einzelbestimmungen hatten zu folgender Zusammensetzung geführt:

	I.	II.
Schwefelsaures Kali	0,0657	0,0366
„ Natron	—	0,0016
Schwefelsaurer Kalk	—	0,2257
Chlornatrium	0,1470	0,1110
Kohlensaurer Kalk	0,2430	0,1698
3/4 basisch kohlensaure Magnesia ($3CO_2, 4MgO 4H_2O$)	0,0557	0,1217
Kohlensaures Natron	0,0824	—
Natron an organische Substanz gebunden	0,0587	—
Kieselsäure	0,0152	0,0068
Thonerde und Eisenoxyd	0;0084	0,0019
	0,6761	0,6751

Hieraus erhellt, dass die beschriebene Methode in der That eine genügende Uebereinstimmung in den Resultaten möglich macht.

Zur Bestätigung dessen, dass die Menge der organischen Substanz in einem Wasser in der beschriebenen Weise genügend genau bestimmt werden kann, diene folgendes Beispiel:

Die Differenz der in einem Liter eines Bachwassers (Reidebach bei Halle) gefundenen unorganischen Substanzen und ihres Kohlensäuregehalts betrug 0,5220 Grm., bei einem zweiten Versuch 0,5257 Grm., im Mittel also 0,5238 Grm., die Differenz des aus dem Liter desselben Wassers erhaltenen Trockenrückstandes und dessen Kohlensäuregehalts aber 0,5438 Grm. Ein Liter des untersuchten Wassers enthielt also 0,0200 Grm. organische Substanz.

Bei der Untersuchung eines Liters desselben Wassers waren folgende Zahlen gefunden worden:

Schwefelsäure	0,1286
Kieselsäure	0,0067
Thonerde und Eisenoxyd	0,0019
Kalkerde	0,1512
Magnesia	0,0488
Chlor	0,0780
Natrium (an Chlor gebunden)	0,0505
Natron	0,0098
Kali	0,0232
Kohlensäure	0,1079
Kohlenstoff	0,0119
Wasserstoff	0,0030
Sauerstoff	0,0287
	0,6502

Vertheilt man die Säuren an die Basen so, dass alles Chlor als Chlornatrium, der Rest des Natrons, das Kali und ein Theil des Kalks als schwefelsaures, der Rest des Kalks als neutrales kohlensaures, die Magnesia als vierfach gewässerte $^3/_4$ kohlensaure Magnesia und der Rest dann als organische Substanz in Rechnung kommen, so erhält man folgende Tafel:

Schwefelsaures Kali	0,0430
„ Natron	0,0224
Schwefelsaurer Kalk	0,1636
Chlornatrium	0,1286
Kohlensaurer Kalk	0,1497
$3CO_2 + 4MgO + 4H_2O$	0,1110
Kieselsäure	0,0067
Thonerde und Eisenoxyd	0,0019
Organische Substanz	0,0233
	0,6502

Die Differenz der nach der oben beschriebenen Methode bestimmten und der aus der Gesammtanalyse berechneten Menge organischer Substanz beträgt auf 1 Liter angewendeten Wassers nur 0,0033 Grm.

Schliesslich unterlasse ich nicht zu bemerken, dass die zu der vorstehenden Untersuchung erforderlichen Wasseranalysen zum Theil von mir, zum Theil von meinem Assistenten Herrn F. Lossen ausgeführt worden sind.

Halle, den 21. April 1866.

Der auf S. 13 von Heintz gewählte Ausdruck: „Fresenius gibt zu etc." scheint mir nicht richtig gewählt. Wer die betreffenden Stellen und auch noch S. 711 c. nachliest, wird sogleich erkennen, dass ich die Differenz zwischen dem direct gefundenen fixen Rückstand und der Summe der einzeln bestimmten Bestandtheile keineswegs bloss zugebe, sondern dass ich mit genauer Angabe der Gründe mit aller Bestimmtheit darauf aufmerksam mache; ja ich glaube sogar, dass ich durch die vielen von mir ausgeführten Mineralwasseranalysen, bei denen ich die Gründe dieser Differenz nach allen Richtungen hin studirte, zur genaueren Erkenntniss dieses Punktes ganz wesentlich beigetragen habe. Auch habe ich bekanntlich in Folge meiner Erfahrungen und zwar, wenn ich nicht irre, zuerst, als bessere Controle die Ueberführung der Basen in neutrale schwefelsaure Salze empfohlen (Analyse der Mineralquelle zu Geilnau, Journ. f. prakt. Chem. 72. 15, — meine Anl. zur quant. Anal., 5. Aufl., 712). Ich erkenne in dem Verfahren des Verfassers gerne einen Fortschritt an, aber die Worte auf S. 13 „indessen, eine solche ungefähre Controle ist gar keine Controle etc." können trotzdem auch auf die neue Methode angewandt werden, weil dabei der störende Einfluss, den die Kieselsäure, den die Ammonsalze und vor Allem der, welchen die salpetersauren Salze ausüben, nicht beseitigt ist. Nach meiner Ansicht hat der Verf. namentlich die Bedeutung der letzteren Fehlerquelle unterschätzt, denn die Menge der salpetersauren Salze ist wenigstens in den Brunnenwassern, in der Regel viel bedeutender, als man früher annahm (vergl. Weltzien, Ann. d. Chem. u. Pharm. 132. 216 und Andere). R. F.

Ueber die Abscheidung und Isolirung organischer Substanzen aus dem Brunnen- und Trinkwasser.

Von

Dr. Julius Löwe.

In neuerer Zeit, in welcher die Beschaffung eines guten Trinkwassers in allen grösseren Städten zur Tagesfrage geworden ist, hört man so oft von competenter Seite unter den aufgestellten Bedingungen über die Güte eines Trinkwassers auch die nennen: dass es frei von aufgelösten organischen Stoffen sei; allein gestehen wir es offen: von

chemischer Seite kennen wir bisjetzt die organischen Stoffe und deren Natur in den Brunnen- und Trinkwassern noch so wenig, dass uns ein fertiges Urtheil über die Schädlichkeit oder Nichtschädlichkeit derselben gar nicht zusteht. Gerade diese unsere Unkenntniss nach jener Richtung schafft der Phantasie, wie in allen ähnlichen Fällen, den bequemsten Tummelplatz und schreibt dem genossenen Wasser Wirkungen zu, welche oft in ganz anderen Ursachen, als in dem Vorhandensein geringer Mengen organischer Stoffe, zu suchen sind. Ich bestreite nicht die gemachte Beobachtung, ich bestreite nur die in so manchen Fällen aus dieser Beobachtung gezogenen Schlüsse, denn Nichts ist bei der Forschung oft schwieriger: als die Scheidung des Wesentlichen von dem Unwesentlichen der Beobachtung, die Sichtung der Thatsachen von dem mehr Zufälligen, um so in streng logischem Gedankengange von dem Anfange zu dem Ende des Fadens von dem Wirrgarne zu gelangen, welches zu entwirren die Forschung sich zur Aufgabe gestellt. Der Begriff: organische Substanzen, ist ein so weiter, dass mit diesem eigentlich in vorliegendem Falle Nichts gesagt ist, wenn es der Wissenschaft nicht gelingt ihn zu präcisiren, denn organische Substanzen füllen den grössten Theil unserer Genussmittel aus, wir schlürfen sie täglich in concentrirter Menge in den heissen Aufgüssen des Thees und Kaffees, wir trinken sie in reichlichem Maasse in dem Wein, Most und dem in neuester Zeit so sehr in Aufnahme gekommenen Biere, welch' letzteres Getränk sich noch dadurch charakterisirt, dass es in einer stetigen chemischen Bewegung und Umsetzung (Gährung) begriffen ist. Da das Wasser ein unentbehrliches Genussmittel und eine so grosse Anwendung zu häuslichen Zwecken findet, so ist es begreiflich, dass ihm und seinen Bestandtheilen so Manches aufgebürdet wird, was in anderen diätetischen Vergehen seinen Grund und seine Erklärung hat. Die in den verschiedenen Brunnen- und Trinkwassern vorkommenden fixen wie luftförmigen Stoffe sind uns durch viele umfassende und genaue Analysen bekannt geworden, lückenhaft sind unsere Kenntnisse allerdings, wie schon gesagt, in Beziehung des Wesens der in denselben auftretenden organischen Stoffe, obschon uns gerade diese vorliegenden Gewichtsanalysen zu dem Ausspruche berechtigen, dass ihr Vorkommen nur ein sehr vereinzeltes und ihre Menge in denselben nur eine höchst geringe ist. Haben uns doch bis jetzt 80 quantitative Analyen von Brunnen-, Quell- und Flusswassern aus den verschiedensten Gegenden gezeigt, (chemisches Handwörterbuch Band 9, S. 546) dass die höchste bis heute gefundene Menge organischer Stoffe in 100 Theilen Wasser nur 0,01 Theile beträgt (Graham, Hoffmann

und Miller bei Londonbridge) und ziehen wir bei diesem Resultate in Betracht, dass selbst die Summenbestimmung organischer Stoffe in dieser Richtung bis heute keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen kann, so erscheint es nicht gewagt, wenn wir obiges Resultat als noch zu hoch anzweifeln. Die quantitative Prüfung auf organische Stoffe in dem Brunnen- und Trinkwasser mittelst Silber und Goldlösung ist bei dem Gehalte vieler Wasser an reducirenden Eisenoxydulverbindungen und an salpetrigsauren Salzen immerhin trügerisch und die quantitative Bestimmung derselben durch übermangansaures Kali schliesst aus diesem Grunde nicht geringere Fehlerquellen ein; denn was kann uns diese Methode Zuverlässiges bieten, wo wir ausserdem über die Natur der hier auftretenden organischen Stoffe vollständig im Unklaren, wo wir nicht wissen, ob deren Vorkommen und deren Zusammensetzung nicht nach der Oertlichkeit wechselt und keine Erfahrung uns zu dem Glauben der Identität derselben berechtigt. Man nimmt im Allgemeinen an, dass die Menge der organischen Stoffe in dem Quellwasser eine geringere ist, als in reinem Flusswasser und wie man dort aus dem geringen Gehalte an aufgelöstem Sauerstoffgas schliesst, dass Fische nicht in demselben leben können, ebenso gerechtfertigt ist der Schluss: dass das Flusswasser reicher an organischen Substanzen sein muss, seien dieselben nun aufgelöst oder nur suspendirt, gerade weil Fische in demselben auftreten, denn diese leben ja nicht allein von der Luft und das animalische wie vegetative Leben in demselben bemächtigt sich unter der Mitwirkung des Lichtes dieser Stoffe, und drückt deren Menge zur Fristung seiner Existenz so auf ein Minimum herab. Wenn man so oft Klage führt, dass die in die Flüsse geführten organischen Stoffe in der Nähe grösserer Städte, wie Abfälle von Schlächtereien etc. etc. für den Ackerbau verloren gingen, so vergisst man dabei, dass gerade diese Stoffe das animalische Leben in unseren Flüssen begünstigen und heben, den Fischfang im Schwung erhalten und dass der Landwirthschaft, nur auf einem Umwege, das zum Theil wieder ersetzt wird, was nur scheinbar für sie ein Verlust war.

In Städten, in denen das System der Senkgruben noch zur Anwendung kommt, wo Theer- und Gasfabriken, sowie chemische und industrielle Etablisements anderer Art auf einem verhältnissmässig kleinen Raum zusammengedrängt sind, da kann allerdings den daselbst befindlichen Brunnen eine nicht unerhebliche Menge aufgelöster Stoffe zugeführt werden; allein in den meisten Fällen ist die bedeutend überwiegende Menge derselben mehr unorganischer als organischer Natur, und wenn

von diesen letzteren auf eine Mitwirkung oder Abstammung von organischen Stoffen geschlossen werden soll, so ist es vorzugsweise die Anwesenheit salpetrig- und salpetersaurer Salze, welche einem solchen Schlusse Wahrscheinlichkeit beilegen.

Seit mehreren Jahren sind mir so häufig Brunnen- und Trinkwasser zur Prüfung auf einen Gehalt von organischen Stoffen übergeben worden, dass ich vielfach bemüht und bestrebt war einen Weg zu ermitteln, um deren qualitative Nachweisung hier nicht allein sicher zu stellen, sondern auf dem ich auch das mir vorgesteckte Ziel zu erreichen suchte: jene Stoffe zu isoliren, um so die Möglichkeit zu schaffen, dieselben einem genauen Studium unterziehen zu können, was bei den bis jetzt üblichen qualitativen und quantitativen indirecten Bestimmungsmethoden nicht der Fall ist. Der so schwierige Gegenstand hält mich weit entfernt von dem Glauben, dass dieses auf dem Wege, welchen ich hier anführen werde, völlig zu erlangen ist; ich bescheide mich selbst ihn nur als den Anfang dahin zu betrachten, als Eingang zu dem verwachsenen Pfade, mit dessen allmählicher Räumung uns Kenntnisse nach jener Richtung übermittelt werden sollen, denn bei dem gediegenen Streben so Vieler auf dem chemischen Gebiete wird es nicht missglücken dahin Licht zu tragen, wo es jetzt kaum noch dämmerte. Bei Mittheilung meiner Versuche wird man somit nicht vergessen dürfen, dass uns Stützpunkte und Vorarbeiten hier fast gänzlich fehlen und dass ich fast nur auf eigene Versuche und Prüfungen angewiesen war, welch' letzteren sich unter so vielen Schwierigkeiten auch die des geringen Vorkommens der organischen Stoffe in den Brunnen- und Trinkwassern überhaupt entgegenstellte, so, dass selbst bei 100 Pfund in Arbeit genommenen Gewichtsmengen vieler Wasser die Resultate oft zweifelhaft blieben. Ausserdem erstrecken sich meine Untersuchungen nur auf die organischen Stoffe einzelner Wasser von Frankfurt, ob deren Abscheidung in allen denselben nach gleichen Regeln erfolgt, kann nur durch die Erfahrung festgestellt werden. Unter solchen Berücksichtungen stehe ich nicht an das Wenige zur weiteren Kenntniss zu bringen, was ich nach so vielen Mühen erreicht und gebe im Nachstehenden den Weg und das Verfahren an, deren ich mich bei meinen Untersuchungen bediente.

Man erbitzt das zur Analyse gezogene Wasser bei mässiger Temperatur so lange, bis alle freie Kohlensäure entwichen, die doppelt kohlensauren Verbindungen des Kalkes, der Magnesia und des stets in geringer Menge vorhandenen Eisenoxyds (resp. Oxyduls) somit zersezt und die völlige Ausscheidung derselben beendet ist. Darauf lässt man

die Flüssigkeit in der Ruhe sich klären, trennt die klare Auflösung durch Decantiren oder Filtriren von dem Niederschlage, sammelt letzteren auf einem Filter und wascht ihn daselbst mit destillirtem Wasser ab. Bei dieser, so wie bei allen folgenden Operationen ist das Eindringen von Staub in die Flüssigkeit sorgfältig zu vermeiden, überhaupt die Verdampfung des Wassers an einem Orte vorzunehmen, wo die Luft frei ist von chemischen Stoffen, damit nicht dem Wasser von Aussen fremdartige Theile zugeführt werden, welche störend in die spätere Untersuchung eingreifen, eine Bedingung, die bei grösseren in Arbeit genommenen Mengen des Wassers allerdings grosse Aufmerksamkeit erfordert und das Mitarbeiten Anderer im Laboratorium gänzlich ausschliesst. Den mit Wasser abgewaschenen Niederschlag von kohlensaurem Kalk etc. etc. spritzt man in eine Schale, übergiesst ihn noch mit destillirtem Wasser und erhitzt Flüssigkeit sammt Niederschlag bis nahe zum Sieden; darauf giesst man tropfenweise in grösseren Zwischenräumen eine reine Auflösung von umkrystallisirtem Salmiak hinzu und lässt so lange fast Sieden, als sich ein Geruch von Ammoniak resp. kohlensaurem Ammoniak bei fernerem Zusatz von Salmiaklösung noch erkennen lässt. Ein grosser Theil des Niederschlages gelangt bei diesem Verfahren durch gegenseitige Umsetzung in Auflösung und von dem meist aus Eisenoxyd, Spuren von Kieselsäure etc. bestehenden Reste trennt man die Flüssigkeit nun durch Filtration. Die Lösung lässt man zur Entfernung des Ammoniaks längere Zeit neben Schwefelsäure stehen, wo sie alsdann so lange mit einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyde zu versetzen ist, als durch dieses Reagens noch eine Fällung entsteht. Man wascht das Praecipitat mit etwas destillirtem Wasser ab, suspendirt es in warmem ausgekochtem Wasser und zerlegt es mittelst eines Stromes von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas. Das überschüssige Gas entfernt man aus der filtrirten Flüssigkeit durch Verdrängung mittelst reiner Kohlensäure, erwärmt auf dem Wasserbade, filtrirt nochmals und dampft zuletzt in einer Glasschale auf dem Wasserbade ab. Es blieben bei meinen Untersuchungen nach dieser Operation meist Spuren von organischen Stoffen zurück, die sich durch einen leichten Ueberzug auf dem Boden der durchsichtigen Schale, noch sicherer durch Auflösen des Rückstandes in einem Tropfen ausgekochtem destillirtem Wasser, Verdunsten der Lösung auf dem Platinblech im Luftbade und nachherigem vorsichtigem Erhitzen mit einer kleinen Spiritusflamme in einer leichten Schwärzung zu erkennen gaben. Ich erachtete die Prüfung des beim Kochen sich aus-

scheidenden Niederschlages deshalb für nothwendig, weil ich bei vielen Untersuchungen von Brunnenwassern fand, dass das sich ausscheidende Eisenoxyd organische Stoffe mit niederreisst, die vielleicht in Verbindung mit Oxydul löslich in dem Wasser, mit Oxyd hingegen unlösliche Verbindungen eingehen. Dieses dürfte auch der Grund sein, warum man in dem Ockerabsatze der Mineralquellen die organischen Stoffe in grösserer Menge findet, während die letzteren in dem Mineralwasser selbst in kaum erkennbarer Quantität nachzuweisen sind. Ich dachte deshalb gleich an die Quell- und Quellsatzsäure von Berzelius, welche ja bekanntlich aus den Eisenockern mittelst Kalihydrats ausgezogen werden; allein die Spuren des erhaltenen Rückstandes gestatteten mir es nicht, die von Berzelius angegebene Trennung beider Säuren in Ausführung zu bringen, noch weniger den Beweis der Identität mit jenen zu liefern, die ohnediess noch eines gründlicheren Studiums bedürfen. Ich musste mich vorerst begnügen den Beweis geliefert zu haben, dass mit den sich beim Erhitzen ausscheidenden Erdsalzen und dem Eisenoxyde auch organische Stoffe mit präcipitirt werden. — Die beim anfänglichen Erhitzen von den Erdsalzen theils decantirte, theils abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun bei mässiger Temperatur zur weiteren Verdampfung gebracht und die concentrirte Lösung nach dem Erkalten so lange mit einer reinen Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyde versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entstand. Der Zusatz dieses Reagens hatte den Zweck, die in dem Wasser an Kalk gebundene Schwefelsäure in Form von schwefelsaurem Bleioxyde, das Chlor der Chlormetalle zum grösseren Theile als Chlorblei auszuscheiden. Sobald sich also die Flüssigkeit geklärt hatte, wurde die darüber stehende klare Lösung theils behutsam abgegossen, der Rest filtrirt und der Bleiniederschlag auf einem Filter gesammelt. Hier wurde die Fällung so lange mit warmem Wasser ausgewaschen bis in dem gesondert aufgefangenen Filtrate kein Chlorblei sich mehr zu erkennen gab; darauf wurde der unlösliche Rückstand mit destillirtem Wasser vom Filter in eine Schale gespritzt und mit einer mässig concentrirten kalten Lösung von reinem unterschwefligsaurem Natron übergossen, aufgerührt, und nach der Klärung die über dem Satze stehende Auflösung abgegossen. Die Operation wurde so oft wiederholt, bis eine abfiltrirte Probe mit neutralem chromsaurem Kali keine gelbe Fällung von chromsaurem Bleioxyde gab. Das Filter nebst Rückstand wurde dann zur Entfernung des unterschwefligsauren Natrons mit destillirtem Wasser gut ausgewaschen. Wie ich in einer früheren Mitthei-

lung gezeigt *) ist unterschwefligsaures Natron ein sehr gutes Lösungsmittel für das schwefelsaure Bleioxyd, und um das letztere hier zu entfernen, bediente ich mich der Auflösung genannten Natronsalzes, da dasselbe, so weit meine Erfahrungen bis jetzt reichen, nicht zersetzend hier auf die Verbindungen des Bleioxydes mit organischen Stoffen wirkt **). — Nach diesem Verfahren blieben bei meinen Versuchen nach der Behandlung mit unterschwefligsaurem Natron meist Spuren einer Bleiverbindung zurück, die nach dem Trocknen beim Verbrennen mit der Loupe sichtbare Kügelchen von metallischem Blei zu erkennen gab. Wurde die feuchte Bleiverbindung in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt, so konnte in dem abgedampften Filtrate, nach der Behandlung desselben mit Kohlensäure, eine Spur eines Rückstandes gewonnen werden, der beim Glühen eine vorübergehende Schwärzung zeigte; auch das rückständige Schwefelblei schien nicht völlig frei von organischen Stoffen zu sein; denn als dasselbe mit einer verdünnten Auflösung von chemisch reinem Aetzkali übergossen wurde, zeigte das alkalische Filtrat beim Ansäuern mit Salzsäure eine höchst schwache Trübung, und ein Tropfen unter dem Mikroskope lichtgelbe Flöckchen, die jedoch wegen ihrer höchst geringen Menge weitere Prüfungen nicht zuliessen. Immerhin glaube ich aus diesen Versuchen den Schluss ziehen zu dürfen, dass bei der Behandlung genannter Lösung mit neutralem essigsaurem Bleioxyde sich mit dem schwefelsauren Bleioxyde und dem Chlorblei auch organische Bleiverbindungen in sehr geringen Mengen präcipitiren.

Das von dem Niederschlage mit neutralem essigsaurem Bleioxyde gewonnene und zurückgestellte Filtrat wurde nun mit einer frisch fil-

---

*) Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. 1856—1857 S. 73.

**) Sollte in einzelnen Fällen vielleicht hier Auflösung in der unterschwefligsauren Natronlösung erfolgen, so kann man mit neutralem essigsaurem Bleioxyde das Gelöste, wenn eine Umsetzung stattgefunden hat, wieder ausfällen. Sobald die Flüssigkeit einen grösseren Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron enthält, gibt, selbst bei Gegenwart von aufgelöstem schwefelsaurem Bleioxyde, das neutrale essigsaure Bleioxyd keine Fällung, da begreiflich das entstehende unterschwefligsaure Bleioxyd von dem überschüssigen unterschwefligsauren Natron aufgelöst wird, oder bei Gegenwart geringerer Mengen des genannten Natronsalzes wird der entstandene Niederschlag in neuen zugefügten Mengen des unterschwefligsauren Natrons wieder verschwinden.

trirten klaren Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyde (2 PbO, $\bar{A}$) versetzt und zwar so lange, als hierdurch eine Ausscheidung stattfand. Das Präcipitat, von lichtgelber Farbe, entstand durch erwähntes Fällungsmittel in nicht unerheblicher Menge. Es setzt sich leicht ab und wurde von der darüber befindlichen Flüssigkeit theils durch Decantiren, theils durch Filtriren getrennt und zuerst mit kaltem destillirtem Wasser abgewaschen. Eine ausführliche Untersuchung ergab, dass dieser Niederschlag nicht allein an Bleioxyd gebundene organische Stoffe, sondern in reicher Menge zwei unorganische Verbindungen enthielt und zwar ein Oxychlorid des Bleis von der Formel: PbO, PbCl + HO und ein basisch salpetersaures Bleioxyd von der Formel: 2 PbO, NO_5, HO. Da die vorausgegangene Ausfällung der Chlormetalle mittelst neutralen essigsauren Bleioxyds wegen der Löslichkeit des Clorbleis in Wasser nur immerhin eine theilweise ist, so musste in das hier der Prüfung unterzogene Filtrat eine nicht unerhebliche Menge von Chlorblei gelangen, welche durch den Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyde in Form von Oxychlorid in obiger Zusammensetzung sich ausschied (PbCl + 2 PbO, $\bar{A}$ = PbO, PbCl, HO + PbO, $\bar{A}$). Denselben Niederschlag erhält man, wie ich bei einer anderen Gelegenheit erfahren habe, wenn man in eine heisse wässerige Auflösung von Chlorblei halb essigsaures Bleioxyd (2 PbO, $\bar{A}$) eingiesst. Das basisch salpetersaure Bleioxyd stammt von dem Gehalte der meisten hiesigen Brunnenwasser an neutralen salpetersauren Salzen her und bildet sich, wenn man eine wässrige kalte Auflösung von salpetersaurem Kali, Natron, Kalk, Bleioxyd etc. mit halb essigsaurem Bleioxyde versetzt *). Da diese letztere Verbindung sich leicht in kochendem Wasser auflöst, so wurde der hier gewonnene Niederschlag längere Zeit mit kochendem Wasser ausgewaschen. Ist das der Untersuchung unterworfene Wasser verhältnissmässig reich an salpetersauren Verbindungen, seine Menge nicht zu klein und die Auflösung wie hier, durch Abdampfen concentrirt, so gewinnt man beim Abkühlen des Filtrates oft deutliche Krystalle des basisch salpetersauren Salzes oder durch Verdampfen desselben einen trockenen Rückstand, der beim Erhitzen in einer Glasröhre gelbrothe Dämpfe von Untersalpetersäure aufs deutlichste zu erkennen gibt und eine entschiedene qualitative Nachweisung der Salpetersäure gestattet. Zur Trennung des Oxychlorids des Bleis von dem Niederschlage fand ich bis jetzt kein entsprechendes neutrales Lösungsmittel und gerade seine

*) Siehe diese Zeitschrift Jahrg. IV, S. 358.

Entfernung erscheint hier doppelt wünschenswerth, da es bei der Zersetzung des Gesammtniederschlages eine nicht unerhebliche Menge von Salzsäure in das Filtrat einführt. Die frühere Ausscheidung des Chlors der Chlormetalle durch entsprechendere Silbersalze suchte ich deshalb hier zu umgehen, da sich mir nicht ohne Grund wohl die Befürchtung aufdrängte: ein kleiner Ueberschuss derselben könnte durch leichte Abgabe von Sauerstoff, überhaupt durch die leichte Reducirbarkeit genannter Salze, störend in die weitere Untersuchung eingreifen. In wie weit nun der hier gewünschte Zweck zu erreichen ist, muss ferneren Prüfungen überlassen bleiben; doch erscheint wegen der schweren Entfernung des Oxychlorids aus dem Niederschlage die vollständige Trennung des basisch salpetersauren Salzes um so mehr hier geboten, da im entgegengesetzten Falle nach der Zersetzung des Niederschlages durch Schwefelwasserstoffgas und Eindampfen der erhaltenen Lösung Gelegenheit zur Entwicklung von Chlor gegeben ist, durch welches Gas nicht allein eine theilweise Veränderung der organischen Stoffe, sondern selbst eine theilweise Zerstörung derselben möglich ist, wie mich die Versuche lehrten, ehe ich mir eine genaue Kenntniss von der Zusammensetzung des gesammten Bleiniederschlages erworben hatte. Aus diesem Grunde schenkte ich dieser Fällung gemischter Bleiverbindungen meine besondere Aufmerksamkeit, da durch das basisch essigsaure Bleioxyd, während des ganzen Ganges der Untersuchung, hier die verhältnissmässig reichste Ausscheidung organischer Stoffe erfolgte.

Nachdem also genannter Niederschlag mit heissem Wasser längere Zeit ausgewaschen war, wurde der Rückstand in warmem Wasser suspendirt und mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgas zerlegt; das Filtrat wurde mit Kohlensäure behandelt und in einer Glasschale darauf im Wasserbade abgedampft. Bei grösseren Mengen des auf vorstehende Weise zersetzten Niederschlages ist das Filtrat gleich zu Anfange gelblich, bei kleineren gewinnt es erst diese Farbe bei der Concentration; es besitzt stark saure Reaction und entbindet schon durch den Geruch deutlich wahrnehmbare Dämpfe von salzsaurem Gase, welche, wie schon angegeben, von der Zersetzung des Oxychlorids in Schwefelblei und freie Salzsäure herrühren. Nach dem völligen Verdampfen der Lösung bleibt in deutlicher Menge die organische Substanz in Gestalt eines gelben firnissartigen Ueberzuges auf dem Boden der Schale zurück, welcher bei längerem Verweilen auf dem heissem Wasserbade deutlich rissig wird und sich wie ein dünner Ueberzug von Gummi oder Tannin in fast durchscheinenden, glänzenden Stücken mit dem Platinspatel von den Wänden der Schale ablösen lässt. Dieser Rückstand besitzt

stark saure Reaction und selbst einen säuerlichen Geschmack, wenn er auch mit Wasser mehrmals befeuchtet und zur Entfernung der freien anhängenden Salzsäure auf's Neue abgedampft wurde. Auf dem Platinspatel erhitzt, verbrannte derselbe unter Kohleabscheidung, oft unter Verbreitung eines schwachen harzartigen Geruches und manchmal mit Hinterlassung einer kleinen Menge von Asche, bestehend aus kohlensaurem Kalke und Spuren von Eisenoxyd. Von Weingeist wird derselbe mit gelblicher Farbe aufgenommen, bei manchem Wasser oft nur ein Theil desselben, während in kleiner Quantität hier eine weissliche Masse zurück blieb, die zwar gemengt war mit organischen Stoffen, jedoch beim Verbrennen einen Gehalt an alkalischen Erden zeigte. Mit Kupfer- und Eisensalzen entstanden in der wässerigen Auflösung des genannten Rückstandes deutliche Fällungen, jedoch oft nur, wenn die anhängende Salzsäure durch öfteres Abdampfen möglichst entfernt war. Die freie Salzsäure in einem Theile der Lösung durch essigsaures Natron zu binden und die Lösung dann mit essigsaurem Kupferoxyde auszufällen, gab mir kein befriedigendes Resultat, an welchem Misslingen vielleicht die kleinen Mengen von Lösung die Schuld tragen dürfen, welche ich nur zu allen diesen Proben verwenden konnte und die ein eingehendes Studium in diese Niederschläge fast unmöglich machten.

Eine weitere trockene Probe wurde mit reinem doppeltkohlensaurem Kali bei möglichstem Luftabschluss geglüht, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit fein zertheiltem metallischem Eisen längere Zeit erwärmt, darauf wurde filtrirt, mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit Ferrocyankalium geprüft. Es entstand keine Reaction durch das letzte Reagens unter Bildung von Berlinerblau, die auf einen Stickstoffgehalt in der trockenen Masse hätte schliessen lassen. Ebenso negative Resultate wurden beim Glühen der Substanz mit Natronkalk, wie nach der Methode von Lassaigne erhalten. Ob in allen Fällen bei vollständiger Entfernung der salpetersauren Verbindung dieser Rückstand stickstofffrei ist, wage ich nicht zu behaupten, da mir, ungeachtet der vielen ausgeführten Versuche, dennoch zu wenig Erfahrung zur Seite steht. Ich stand ab einen Theil der Masse einer Elementaranalyse zu unterziehen, weil ich nicht einsehe, welcher besondere Aufschluss durch diese hätte erreicht werden können, da es ja ganz unentschieden ist: ob der gewonnene Rückstand nicht ein Gemenge von wenigstens zwei Körpern ist und die wenigen Versuche und Resultate, mit vielen Schwierigkeiten behaftet, zum entgegengesetzten Schlusse in der That nicht berechtigen. Als das bei der letzten Opera-

tion gewonnene Schwefelblei mit sehr verdünnter Kalilauge behandelt wurde, zeigte das alkalische Filtrat beim schwachen Uebersättigen mit verdünnter Salzsäure weder sogleich noch nach Verlauf längerer Zeit eine Trübung und Ausscheidung in der Ruhe, so, dass hierdurch anzunehmen ist, dass der mit halb essigsaurem Bleioxyde entstanedne Niederschlag meist nur in Wasser leicht lösliche organische Stoffe niederschlug; nur bei Beginn meiner Untersuchung fand ich in zwei Bleiniederschlägen dieser Art nach der Behandlung mit Kalilauge und nach längerer Zeit eine schwache Ausscheidung. Da ich jedoch die späteren Bleifällungen längere Zeit mit warmem Wasser behandelte, so glaube ich, dass ich dadurch eine vollständigere Entfernung der organischen Stoffe von dem immer dieselben etwas hartnäckig zurückhaltenden Schwefelblei erzielte. Um allen Täuschungen vorzubeugen ist es bei Ausführung dieses Versuches immer rathsam, sich eines chemisch reinen Kalis zu bedienen und Stücke desselben immer unmittelbar vor dem Versuche in Wasser aufzulösen. Ich wandte meine Aufmerksamkeit auch der von dem basischem Bleisalze abgelaufenen Flüssigkeit zu, um auch hier nach Entfernung des in der Lösung überschüssigen Bleioxydes und der Essigsäure weitere Versuche anzustellen; allein Andeutungen irgend welcher Art, die die Anwesenheit fernerer organischer Stoffe vermuthen liessen, konnte ich bis jetzt nicht erzielen.

Zur Elementaranalyse hygroskopischer Substanzen.

Von

W. Stein.

Um bei der Elementaranalyse sehr hygroskopischer Substanzen die Bestimmung des Wasserstoffs möglichst genau ausführen zu können, wäge ich die nur an der Luft oder im Exsiccator abgetrocknete Substanz im Schiffchen ab und bringe dieses in die zur Elementaranalyse vollständig vorgerichtete Verbrennungsröhre *). Nachdem die

*) Damit der Versuch durch die Wärmeleitungsfähigkeit der Blechrinne nicht gefährdet werde, ist es zweckmässig, letztere nur so lang zu nehmen, als die Kupferoxydschicht reicht und die Stelle unter dem Schiffchen frei zu lassen.

Dichtheit des Apparates geprüft ist, stecke ich in einem Abstande von 3—4″ hinter dem Schiffchen ein oder zwei Brenner an und leite einen auf diese Weise erhitzten und, wie bekannt, vollkommen trockenen Luftstrom langsam über die Substanz. Gewöhnlich erscheint sehr bald Wasser in der Chlorcalciumröhre, und verschwindet nach einiger Zeit wieder, ohne auch bei etwas stärkerer Erhitzung des Luftstromes und Abkühlung der Kugel der Chlorcalciumröhre durch Aether wieder zum Vorschein zu kommen. Der Apparat wird nun wiederum auf seine Dichtheit geprüft und die einzelnen Theile gewogen. Die Wägung des Kaliapparates mit dazugehöriger Kaliröhre lässt erkennen, ob eine Zersetzung der Substanz stattgefunden hat, und die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre ergibt den Wassergehalt *). Während der Wägungen geht der Luftstrom ohne erhitzt zu werden, ununterbrochen durch die Röhre und sobald sie ausgeführt sind, kann die Verbrennung der nun vollkommen trocknen Substanz beginnen. Anstatt durch Abkühlung der Chlorcalciumröhre zu prüfen, ob die Austrocknung vollendet, ist es sicherer, nach der Wiederanfügung aller Apparate noch eine Zeit lang zu erhitzen und zum zweitenmale, diessmal jedoch nur die Chlorcalciumröhre zu wägen.

In Fällen, wo eine höhere Temperatur nöthig ist, um das chemisch gebundene Wasser auszutreiben, hänge ich an vier dünnen Drähten ein Kupferblech zwischen Brenner und Röhre an der Stelle, wo das Schiffchen steht, auf, schiebe ein Thermometer dazwischen und stecke einen Brenner unter dem Bleche an. Die Temperatur in der Röhre ist selbstverständlich etwas niedriger als die Angabe des Thermometers. Durch Lösen der Drähte lässt sich nach beendigter Austrocknung das Blech leicht entfernen. — Zur Prüfung der Methode habe ich folgende Versuche ausgeführt:

1. Milchzucker, welcher als durch Alkohol gereinigter gekauft worden war:

a) 0,1935 : Wasser bei 105° am Thermometer 0,00875 = 4,5 Proc.
b) 0,2435 : » » 120° » » 0,011 = 4,5 »

Als a bis auf 150° am Thermometer erhitzt wurde, fand ein weiterer Verlust von 0,0008 = 0,4 Proc. statt; zugleich war aber die Gewichtsdifferenz des Kaliapparates —0,060 und die der Kaliröhre

*) Zeigte sich in einem Falle gar kein Wasser in der Chlorcalciumröhre, so ist die Wägung nichtsdestoweniger vorzunehmen, da bei geringem Wassergehalte der Substanz oder höherer Temperatur des Luftstromes es vorkommen kann, dass kein Wasser in der Kugel verdichtet wird.

+0,0645. Es hatte demnach eine geringe Zersetzung stattgefunden und der Zucker enthielt nur 4,5 Proc. Wasser.

2. Derselbe Zucker wurde umkrystallisirt und die Krystalle im Exsiccator getrocknet. 0,3005 verloren bei 120° am Thermometer 0,017 = 5,6 Proc. — Die theoretische Menge ist 5,5 Proc.

3. Gallussäure, lufttrocken, 0,1865: Wasser, ohne directe Erhitzung unterhalb des Bleches, 0,0175 = 9,3 Proc. — Theoretische Menge 9,5 Proc.

4. Schwefelsaures Chinin, mehrere Jahre in einem mit Glasstöpsel versehenen Präparatenglase aufbewahrt:

a) von der Oberfläche des Vorrathes, 0,2795: Wasser 0,018 = 6,4 Proc.
b) Desgleichen, 0,2205: Wasser 0,014 = 6,3 Proc.
c) aus der Mitte des Vorrathes, 0,2105: Wasser 0,0125 = 5,9 Proc.

Diese drei Versuche waren ohne directe Erhitzung ausgeführt.

d) Frisch umkrystallisirtes und über Schwefelsäure getrocknetes Material, 0,177: Wasser bei 110° am Thermometer 0,0075 = 4,2 Proc.
e) Dieselbe Substanz, 0,201: bei 125° am Thermometer 0,0085 = 4,2 Proc.

Die Brauchbarkeit der Methode scheint mir hierdurch genügend bewiesen, ich will daher nur noch zu ihren Gunsten anführen, dass neben der wichtigen Controle über etwa stattgefundene Zersetzung, die sie gewährt, auch schnelle Ausführbarkeit ihr zur Empfehlung gereicht.

Bei den vorstehenden Versuchen habe ich mich, weil seit einiger Zeit bei jeder Analyse, doppelter Chlorcalciumröhren bedient. In einzelnen Fällen war eine Gewichtszunahme der zweiten Chlorcalciumröhre von 0,0005 Grm. eingetreten; in den meisten Fällen dagegen das Gewicht unverändert geblieben.

Zur Erkennung freier Säure in der schwefelsauren Thonerde.

Von

Demselben.

Zur Erkennung freier Säure in der schwefelsauren Thonerde wende ich ungeleimtes Ultramarinpapier an, welches nach meinen bisherigen

Erfahrungen alle andern bis jetzt vorgeschlagenen Mittel übertrifft und 0,8 Proc. Schwefelsäurehydrat noch deutlich erkennen lässt. Weiteres werde ich später darüber mittheilen.

Ueber die gasvolumetrische Analyse.

Von

Dr. **Ernst Dietrich.**

In der nachfolgenden Abhandlung werde ich besprechen:

1) Die gasvolumetrische Stickstoffbestimmung durch Zersetzung von Ammoniakverbindungen mittelst bromirten unterchlorigsauren Natrons.

2) Bestimmung kleiner Mengen Phosphorsäure durch Messung des Stickgases, welches sich aus dem durch molybdänsaures Ammon erhaltenen Niederschlage entwickelt.

3) Einige allgemeine Bemerkungen über die gasvolumetrische Analyse.

1) Die gasvolumetrische Stickstoffbestimmung.

Nachdem schon von mehreren Chemikern, so von Wöhler, Erdmann, Thudichum, König die Eigenschaft der unterchlorigsauren Salze Ammoniakverbindungen und auch andere stickstoffhaltige Substanzen zu zersetzen zur gasvolumetrischen Bestimmung des Stickstoffs mit nicht allzugrossem Erfolge benutzt worden war, gelang es Knop (Chemisches Centralblatt 1860, 243) einen Weg anzubahnen, der ein endliches vollständiges Gelingen dieser Methode versprach. Er fand nämlich, dass, wenn man zu einem Liter starker, reichlich mit kaustischem Natron versetzter Lösung von unterchlorigsaurem Natron 2 bis 3 Gramm Brom fügt, eine Zersetzungsflüssigkeit resultirt, welche Ammoniakverbindungen fast momentan und vollständig zerlegt.

Schon früher hatte ich bei Gelegenheit der Bestimmung des Stickstoffgehalts (Ammoniak, Salpetersäure, salpetrige Säure) der meteorischen Wasser mich mit der azotometrischen Methode von Knop und Wolff beschäftigt, und da ich fand, dass bei Anwendung chemisch reiner Ammoniakverbindungen stets ein nicht unerheblicher

Theil Stickgas nicht zur Entwicklung kommt, so wurde das gasvolumetrische Verfahren damals verlassen und das titrimetrische durch Zersetzung von Ammoniakverbindungen mit einem gemessenen Volumen bromirter Lauge und durch Zurücktitriren des Ueberschusses mit einer Lösung von arsenigsaurem Natron von bekanntem Gehalt vorgeschlagen.

Nach dieser Zeit hatte ich mich eingehend mit den gasvolumetrischen Kohlensäurebestimmungen beschäftigt, und da es mir gelang, durch Herstellung eines geeigneten Apparates und durch Berücksichtigung der in der Entwicklungsflüssigkeit absorbirten Menge Kohlensäure sehr scharfe Resultate zu erhalten, so hegte ich die Hoffnung, dass mir diess auch bei den Stickstoffbestimmungen gelingen würde.

Meinen Erwartungen wurde durch die Versuche entsprochen. Während die früheren Bearbeiter dieser Methode die Correctionen in Bezug auf Temperatur, Tension des Wasserdampfes, Barometerstand nur theilweise und in Bezug auf die Absorption des Stickgases in der Entwicklungsflüssigkeit gar nicht in Rechnung brachten, wurden bei allen diesen Versuchen alle Umstände, welche das Volumen des entwickelten Gases beeinflussen, berücksichtigt.

Die zu zersetzende Substanz kam in das 14 CC. fassende kleine Gläschen, welches in das Entwicklungsgefäss gestellt wird und bei den Kohlensäurebestimmungen zur Aufnahme der Salzsäure dient, die Lauge kam in das Entwicklungsgefäss selbst. Die unterchlorigsaure Natronlösung war durch Zersetzung von gutem Chlorkalk mit kohlensaurem Natron gewonnen worden. Sie wurde stark alkalisch gemacht und mit 2 bis 3 Gramm Brom pro Liter versetzt. Sie zeigte ein specifisches Gewicht von 1,1. Ihre Zersetzungsfähigkeit wurde durch Titriren mit arsenigsaurem Natron festgestellt. 50 CC. bromirte Lauge entsprachen 200 Milligrammen Stickstoff. Zur Zersetzung wurden immer 50 CC. Lauge verwendet, die zu zersetzende Substanz entweder in 10 CC. Wasser aufgelöst oder mit diesen angerührt, im Fall sie unlöslich war.

Es zeigte sich, dass, wenn man 0,430 Gramm Chlorammonium in 10 CC. Wasser löste und mit 50 CC. bromirter Lauge zersetzte, ein in diese Flüssigkeit getauchtes Thermometer von 19° Celsius auf 27° stieg. Man würde also namentlich bei bedeutenderen Entwickelungen einen grossen Fehler machen, wollte man gleich nach der Entwicklung ablesen und der Berechnung die Temperatur des Kühlwassers oder der Luft zu Grunde legen. Man muss bei einer Entwicklung von 0 bis 25 CC. wenigstens 5 Minuten, bei einer solchen

I. Tabelle für die Gewichte

in Milligrammen bei einem Drucke von 720 bis 770 Millimeter

Millimeter.

Temperatur nach Celsius.	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744
10°	1,13380	1,13699	1,14018	1,14337	1,14656	1,14975	1,15294	1,15613	1,15932	1,16251	1,16570	1,16889	1,17[illegible]
11°	1,12881	1,13199	1,13517	1,13835	1,14153	1,14471	1,14789	1,15107	1,15424	1,15742	1,16060	1,16378	1,16[illegible]
12°	1,12376	1,12693	1,13010	1,13326	1,13643	1,13960	1,14277	1,14593	1,14910	1,15227	1,15543	1,15860	1,1617
13°	1,11875	1,12191	1,12506	1,12822	1,13138	1,13454	1,13769	1,14085	1,14401	1,14716	1,15032	1,15348	1,15[illegible]
14°	1,11369	1,11684	1,11999	1,12313	1,12628	1,12942	1,13257	1,13572	1,13886	1,14201	1,14515	1,14830	1,1514
15°	1,10859	1,11172	1,11486	1,11799	1,12113	1,12426	1,12739	1,13053	1,13366	1,13680	1,13993	1,14306	1,14[illegible]
16°	1,10346	1,10658	1,10971	1,11283	1,11596	1,11908	1,12220	1,12533	1,12845	1,13158	1,13470	1,13782	1,140[illegible]
17°	1,09828	1,10139	1,10450	1,10761	1,11073	1,11384	1,11695	1,12006	1,12317	1,12629	1,12940	1,13251	1,13[illegible]
18°	1,09304	1,09614	1,09924	1,10234	1,10544	1,10854	1,11165	1,11475	1,11785	1,12095	1,12405	1,12715	1,13[illegible]
19°	1,08774	1,09083	1,09392	1,09702	1,10011	1,10320	1,10629	1,10938	1,11248	1,11557	1,11866	1,12175	1,12[illegible]
20°	1,08246	1,08554	1,08862	1,09170	1,09478	1,09786	1,10094	1,10402	1,10710	1,11018	1,11327	1,11635	1,119[illegible]
21°	1,07708	1,08015	1,08322	1,08629	1,08936	1,09243	1,09550	1,09857	1,10165	1,10472	1,10779	1,11086	1,11[illegible]
22°	1,07166	1,07472	1,07778	1,08084	1,08390	1,08696	1,09002	1,09308	1,09614	1,09921	1,10227	1,10533	1,10[illegible]
23°	1,06616	1,06921	1,07226	1,07531	1,07836	1,08141	1,08446	1,08751	1,09056	1,09361	1,09666	1,09971	1,10[illegible]
24°	1,06061	1,06365	1,06669	1,06973	1,07277	1,07581	1,07885	1,08189	1,08493	1,08796	1,09100	1,09404	1,097[illegible]
25°	1,05499	1,05801	1,06104	1,06407	1,06710	1,07013	1,07316	1,07619	1,07922	1,08225	1,08528	1,08831	1,091[illegible]
	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744

Millimeter.

eines Cubikcentimeters Stickstoff

Quecksilber und bei den Temperaturen von 10 bis 25° Celsius.

Millimeter.

46	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	Temperatur nach Celsius.
527	1,17846	1,18165	1,18484	1,18803	1,19122	1.19441	1,19760	1,20079	1,20398	1,20717	1,21036	1,21355	10°
7014	1,17332	1,17650	1,17168	1,18286	1,18603	1,18921	1,19239	1,19557	1,19875	1,20193	1,20511	1,20829	11°
6493	1,16810	1,17127	1,17444	1,17760	1,18077	1,18394	1,18710	1,19027	1,19344	1,19660	1,19977	1,20294	12°
5979	1,16295	1,16611	1,16926	1,17242	1,17558	1,17873	1,18189	1,18505	1,18820	1,19136	1,19452	1,19768	13°
5459	1,15774	1,16088	1,16403	1,16718	1,17032	1,17347	1,17661	1.17976	1,18291	1,18605	1,18920	1,19234	14°
4933	1,15247	1,15560	1,15873	1,16187	1,16500	1,16814	1,17127	1,17440	1,17754	1,18067	1,18381	1,18694	15°
4407	1,14720	1,15032	1,15344	1,15657	1,15969	1,16282	1,16594	1,16906	1,17219	1,17531	1,17844	1,18156	16°
3873	1,14185	1,14496	1,14807	1,15118	1,15429	1,15741	1,16052	1,16363	1,16674	1,16985	1,17297	1,17608	17°
3335	1,13645	1,13955	1,14266	1,14576	1,14886	1,15196	1,15506	1,15816	1,16126	1,16436	1,16746	1,17056	18°
2794	1,13103	1,13412	1,13721	1,14030	1,14340	1,14649	1,14958	1,15267	1,15576	1,15886	1,16195	1,16504	19°
2251	1,12559	1,12867	1,13175	1,13483	1,13791	1,14099	1,14408	1,14716	1,15024	1,15332	1,15640	1,15948	20°
1700	1.12007	1,12314	1,12621	1,12928	1,13236	1,13543	1,13850	1,14157	1,14464	1,14771	1,15078	1,15385	21°
1145	1,11451	1,11757	1,12063	1,12369	1,12675	1,12982	1,13288	1,13594	1,13900	1,14206	1,14512	1,14818	22°
0581	1,10886	1,11191	1,11496	1,11801	1,12106	1,12411	1,12716	1,13021	1,13326	1,13631	1,13936	1,14241	23°
0012	1,10316	1,10620	1,10924	1,11228	1,11532	1,11835	1,12139	1,12443	1,12747	1,13051	1,13355	1,13659	24°
9437	1,09740	1,10043	1,10346	1,10649	1,10952	1,11255	1,11558	1,11861	1,12164	1,12467	1,12770	1,13073	25°
746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	

Millimeter.

II. Tabelle für die Absorption des Stickgases

in 60 CC. Entwicklungsflüssigkeit (50 CC. Bromlauge und 10 CC. HO) bei einem spec. Gew. der Lauge von 1,1 und einer Stärke, dass 50 CC. 200 Mm. N entsprechen bei einer Entwicklung von 1—100 CC. Gas.

Entwickelt .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Absorbirt . .	0,06	0,08	0,11	0,13	0,16	0,18	0,21	0,23	0,26	0,28	0,31	0,33	0,36	0,38	0,41	0,43	0,46	0,48	0,51	0,53
Entwickelt .	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Absorbirt . .	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66	0,68	0,71	0,73	0,76	0,78	0,81	0,83	0,86	0,88	0,91	0,93	0,96	0,98	1,01	1,03
Entwickelt .	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Absorbirt . .	1,06	1,08	1,11	1,13	1,16	1,18	1,21	1,23	1,26	1,28	1,31	1,33	1,36	1,38	1,41	1,43	1,46	1,48	1,51	1,53
Entwickelt .	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Absorbirt . .	1,56	1,58	1,61	1,63	1,66	1,68	1,71	1,73	1;76	1,78	1,81	1,83	1,86	1,88	1,91	1,93	1,96	1,98	2,01	2,03
Entwickelt .	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Absorbirt . .	2,06	2,08	2,11	2,13	2,16	2,18	2,21	2,23	2,26	2,28	2,31	2,33	2,36	2,38	2,41	2,43	2,46	2,48	2,51	2,53

bis 50 CC. schon 10 Minuten und bei einer Entwicklung von 75 bis 100 CC. wenigstens 20 Minuten warten, ehe man abliest. Während dieser Zeit hat aber das aus der Bleischlange getretene Volumen Gas, welches sich jetzt im Gasometerrohr befindet, die Temperatur der äusseren Luft angenommen. Man hat also bei der Berechnung nicht die Temperatur des Kühlwassers, sondern die der Luft zu Grunde zu legen. Das Kühlwasser dient hier nur dazu, dass die durch den chemischen Process erhitzten Gase sich rascher abkühlen, und die Temperatur der in dem Entwickelungsgefäss inclusive Schlange befindlichen Luft vor und nach der Entwicklung dieselbe bleibt, mithin sich auch ihr Volumen nicht ändert.

Um logarithmische Berechnungen bei jedem Versuche zu vermeiden, wurde eine Tabelle (p. 38 u. 39) berechnet, welche angibt, wieviel Milligramme 1 CC. Stickstoff bei den Temperaturen von 10 — 25° C. und bei den Barometerständen von 720—770 Millimeter wiegt.

Ausserdem wurde durch zahlreiche Versuche ermittelt, wieviel CC. Stickgas in 60 CC. Entwicklungsflüssigkeit (50 CC. Lauge und 10 CC. Wasser) absorbirt werden (p. 40). Es ergab sich für jeden mehr entwickelten CC. eine Absorptionszunahme von 0,025 CC. Aus den erhaltenen Zahlen wurde die hier beigegebene Absorptionstabelle berechnet. Es versteht sich von selbst, dass man eigentlich nur dann diese Tabelle zu den Bestimmungen benutzen kann, wenn die bromirte Lauge genau oder doch nahezu dieselbe Stärke und dasselbe specifische Gewicht, wie die von mir angewendete, zeigt. Doch scheinen nach meinen Erfahrungen die Grenzen nicht gerade sehr eng gezogen zu sein.

Um den Grad der Genauigkeit kennen zu lernen, den diess Verfahren bietet, wurden folgende Versuche mit chemisch reinen Substanzen angestellt:

(Wo im Verlauf Hundertel Cubikcentimeter als entwickelt angegeben, rührt diess daher, dass die graduirte Röhre calibrirt worden war und das abgelesene Volumen durch das in der Calibrationstabelle angegebene wirkliche Volumen ersetzt wurde.)

1) 0,3583 Chlorammonium.

Entwickelt	80,33	CC.
Absorbirt	2,04	»
Totalvolumen	82,37	»

Lufttemperatur 19° Celsius. Barometerstand 754 Millimeter.
1 CC. Stickgas = 1,1403 Mgrm.

82,37 × 1,1403 = 93,926 Mgr. hieraus Procente 26,21 N.
Rechnung: 93,849 » » » 26,19 »

2) 0,518 Gr. salpetersaures Ammoniak.

Entwickelt 78,09 CC.
Absorbirt 1,99 »

Totalvolumen 80,08 »

Lufttemperatur 20° Celsius. Barometerstand 754 Millimeter.
1 CC. = 1,13483 Mgr.

80,08 × 1,13483 = 90,87 Mgr., hieraus Procente 17,54 Sticks
Rechnung: 90,65 » » » 17,50 »

3) 0,2877 Grm. salpetersaures Ammoniak.

Entwickelt 43,58 CC.
Absorbirt 1,12 »

Totalvolumen 44,70 »

Lufttemperatur 20° Celsius. Barometerstand 754 Millimeter.
1 CC. = 1,13483 Mgr.

44,70 × 1,13483 = 50,726 Mgr., hieraus Procente 17,63.
Rechnung: 50,347 » » » 17,50.

4) 0,400 Grm. schwefelsaures Ammoniak.

Entwickelt 75,18 CC.
Absorbirt 1,91 »

Totalvolumen 77,09 »

Lufttemperatur 22° Celsius. Barometerstand 738 Millimeter.
1 CC Stickgas = 1,09921.

77,09 × 1,09921 = 84,838 Mgr., hieraus Procente 21,21.
Rechnung: 84,840 » » » 21,21.

5) 0,6233 salpetersaures Ammoniak.

Entwickelt 92,24 CC.
Absorbirt 2,34 »

Totalvolumen 94,58 »

Lufttemperatur 17° Celsius. Barometerstand 754 Millimeter.
1 CC. = 1,15118 Mgr.

94,58 × 1,15118 = 108,879 Mgr., hieraus Procente 17,49.
Rechnung: 108,902 » » » 17,50.

Da die gasvolumetrische Stickstoffbestimmung bei grosser (nauigkeit doch nur wenig Zeit in Anspruch nimmt, so benutze i dieselbe zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Knochenmehl, S

perphosphat, Guano, nachdem der Stickstoffgehalt der letzteren durch Glühen mit Natronkalk in Ammoniak umgewandelt worden. Es ist diese Bestimmung bequemer als die mit Platinchlorid und bequemer und genauer, als die Titrirung mit Schwefelsäure, da sehr häufig die durch organische Materien gefärbte Flüssigkeit das exacte Erkennen der Endreaction erschwert und zu dem immer misslichen Tupfverfahren geschritten werden muss.

Ich theile der Vollständigkeit wegen hier einige bei der Analyse von Knochenmehl, Superphosphat und Guano erhaltene Resultate mit. Die nach der Verbrennung mit Natron-Kalk im Varrentrapp-Will'schen Kugel-Apparat erhaltene Flüssigkeit wurde im Wasserbade gerade zur Trockne verdampft, mit wenig Wasser aufgenommen, in das kleine Gläschen gebracht, mit Wasser bis zu 10 CC. Volumen nachgespült und mit 50 CC. Lauge zersetzt.

1) Knochenmehl 0,500 Grm.

Entwickelt	18,06	CC.
Absorbirt	0,49	»
Totalvolumen	18,55	»

Lufttemperatur 19° C. Barometerstand 746 Millimeter.

1 CC. = 1,12794 Mgr.

18,55 × 1,12794 = 20,92 Mgrm., hieraus Procente 4,18 Stickstoff.

2) Superphosphat 0,500 Grm.

Entwickelt	13,86	CC.
Absorbirt	0,38	»
Totalvolumen	14,24	»

Lufttemperatur 22° Celsius. Barometerstand 740 Millimeter.

1 CC. = 1,10227 Mgr.

14,24 × 1,10227 = 15,696 Mgrm. demnach 3,14 Proc. Stickstoff.

3) Guano 0,400 Grm.

Entwickelt	58,90	CC.
Absorbirt	1,51	»
Totalvolumen	60,41	»

Lufttemperatur 20° C. Barometerstand 734 Mm.

1 CC. = 1,10402 Mgrm.

60,41 × 1,10402 = 66,694 Mgrm., demnach 16,67 Proc.

Da dieser Gehalt an Stickstoff selten im Guano vorkommt und so ein Misstrauen, wenn auch nicht in die Methode, so doch in die

Operation durchaus gerechtfertigt wäre, so ist es mir angenehm, mi theilen zu können, dass Herr Professor Dr. Krocker denselbe Guano auf seinen Stickstoffgehalt durch Verbrennen mit Natronkal und Fällen des Chlorammoniums mit Platinchlorid prüfte. Er erhie 16,52 Proc. Die Differenz von 0,15 Proc. ist wohl so gering, da sie lediglich der Schwierigkeit, grössere Partieen Guano ganz gleicl mässig zu mischen, zuzuschreiben ist.

Leider sind bis jetzt alle Versuche gescheitert, welche darau gerichtet waren, den Stickstoffgehalt der Harnsäure und des Guano direct durch Zersetzen der betreffenden Substanzen mit bromirt Lauge im Apparat ohne vorherige Verbrennung mit Natronkalk z bestimmen. Es wurden stets zu niedrige Zahlen erhalten.

Da sich Salpetersäure und salpetrige Säure auf verschiede Weise in Ammoniak umwandeln lassen, so kann man dieselben n türlich, wie auch bereits von Knop und Wolff vorgeschlagen wurd nach derselben Methode bestimmen; so dass es also jetzt möglic wäre, die Analyse der meteorischen Wasser auch auf gasvolumetrische Wege exact auszuführen.

Was die Bestimmung des Ammoniakgehaltes der Ackererde an langt, so scheint mir das Verfahren von Knop und Wolff etwa zu complicirt (Chem. Centralblatt 1860) und vor Allem deshalb un möglich ganz genau, weil die Ackererde, wie alle porösen Substanzen eine weit erhöhtere Fähigkeit hat Stickstoff zu absorbiren, als Wasse und die Entwicklungsflüssigkeit, von denen übrigens auch bedeutend Quantitäten bei der Bestimmung gebraucht werden. Die Fähigke des Bodens, Stickgas zu absorbiren, dürfte nicht leicht in Rechnur gebracht werden können, da sie, je nach der Beschaffenheit des Bo dens, eine wechselnde ist.

Bis jetzt bin ich der Meinung, dass man exactere Resultate e halten möchte, wenn man sich einen salzsauren Auszug des Bode bereitet, diesen eindampft auf ein kleines Volumen, gerade neutralisi und im Apparat zersetzt. Wie das vom Boden absorbirte Kali a heisse Salzsäure abgegeben wird, dürfte diess wohl auch bei de Ammoniak der Fall sein. Indessen sind darauf bezügliche Versucl bis jetzt noch nicht angestellt.

Zum Schluss bemerke ich noch, dass ich der Ansicht bin, da sich die gewichtsanalytische Bestimmung des Stickstoffes in Ammonia salzen durch Zersetzung mitttelst bromirter Lauge sehr wohl in eine Fresenius-Will'schen Kohlensäureapparate wird ausführen lasse Man dürfte auch dann genöthigt sein, die absorbirte Menge zu b

rücksichtigen und sich der oben mitgetheilten Absorptionstabelle, in Milligrammen umgerechnet, bedienen können.

2) Bestimmung kleiner Mengen Phosphorsäure durch Messung des Stickgases, welches sich aus dem durch molybdänsaures Ammoniak erhaltenen Niederschlage entwickelt.

Da, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, die Methode der gasvolumetrischen Stickstoffbestimmung eine grosse Genauigkeit erreicht hat, so lag es nahe, Bestimmungen zu versuchen, welche auf der Zersetzung von Ammoniakverbindungen von constanter Zusammensetzung beruhen. Es sollen hier zunächst einige Versuche mitgetheilt werden, die Phosphorsäure durch Messen des Stickgases, das sich durch Zersetzung des phosphorsauren molybdänsauren Ammoniaks mittelst bromirter Lauge entwickelt, zu bestimmen; ich bemerke jedoch hierzu, dass ich selbst die hier mitgetheilte Versuchsreihe weder an Zahl noch Art für hinlänglich umfassend erachte zur vollständigen Begründung der Methode. Hierzu müssen noch Versuche in grösserer Anzahl, mit kleineren Mengen Phosphorsäure und mit grösseren Beimengungen von Eisen und Thonerde angestellt werden, was ich in kürzester Zeit zu thun beabsichtige. Einstweilen halte ich mich jedoch für berechtigt, Nachstehendes über diesen Gegenstand mitzutheilen und die Aufmerksamkeit darauf zu lenken.

Ueber die Zusammensetzung des phosphorsauren molybdänsauren Ammoniaks sind schon verschiedene Formeln aufgestellt worden. Um die hier angeregte Methode zu ermöglichen, ist es durchaus nicht nöthig, dass der Niederschlag im Ganzen eine constante Zusammensetzung zeigt, wenn nur das Verhältniss des Stickstoffes zur Phosphorsäure immer dasselbe bleibt. Aus meinen Versuchen geht hervor, dass der Niederschlag auf 1 Atom Phosphorsäure, 3 Atome Ammoniak enthält, auf 42 Gewichtstheile Stickstoff also 71 Gewichtstheile Phosphorsäure. Dieses Verhältniss gilt sowohl für den im frischen Zustande befindlichen Niederschlag, wie für den bei 100° C. getrockneten.

Die Formel Seligsohn's $2(3AmO,PO_5) + 15(HO,4MoO_3)$ erhält also hierdurch wenigstens in Bezug auf dieses Verhältniss eine Bestätigung. Wenn also auch, wie erfahrungsmässig feststeht, dem Niederschlage sich stets geringe und wechselnde Mengen Molybdänsäure beimengen, so würden diese bei directer Gewichtsbestimmung

von Einfluss sein, bei der gasvolumetrischen, wo es sich nur um das Verhältniss des Stickstoffs zur Phosphorsäure handelt, kämen sie gar nicht in Betracht.

Die Molybdänsäurelösung war nach der bekannten Lipowitz'-schen Vorschrift bereitet worden und wurden immer 75 CC. zur Fällung angewendet.

Zunächst wurde eine etwas grössere Menge des Niederschlages dargestellt, gut ausgewaschen und getrocknet.

1) 0,800 Grm. phosphorsaures molybdänsaures Ammoniak wurden in Ammoniak gelöst; mit Salzsäure das freie Ammoniak theilweise neutralisirt und Magnesialösung zugesetzt.

Gewicht der phosphorsauren Magnesia 0,0415 Grm.

Hieraus berechnen sich 26,56 Mgrm. Phosphorsäure.

2) 0,800 Grm. phosphorsaures molybdänsaures Ammoniak, ebenso behandelt lieferten phosphorsaure Magnesia 0,0410 Grm.

Hieraus berechnen sich 26,24 Mgrm. Phosphorsäure.

3) 0,800 Grm. im gasvolumetrischen Apparat (im kleinen Gläschen mit 10 CC. Wasser angerührt) durch 50 CC. Lauge zersetzt.

Entwickelt	13,56	CC.
Absorbirt	0,37	»
Totalvolumen	13,93	»

Lufttemperatur 18° C. Barometerstand 744.

1 CC. = 1,10839

13,83 × 1,10839 = 15,44 Mgrm. Stickstoff.

4) Derselbe Versuch wiederholt bei 22° C. 754 Mm. Barometerstand lieferte

Entwickelt	13,37	CC.
Absorbirt	0,37	»
Totalvolumen	13,74	»

1 CC. = 1,12369

13,74 × 1,12369 = 15,44 Mgrm. Stickstoff.

Sind in dem Niederschlage Stickstoff und Phosphorsäure in dem Verhältniss von 3 Atomen zu 1 Atom vorhanden, so berechnet sich die Phosphorsäure aus dem Ansatz.

42 : 71 = 15,44 : x = 26,09 Mgrm.

Die Magnesiabestimmung ergab 26,24 Mgrm.

Es wurde ferner eine phosphorsaures Natron enthaltende Flüssigkeit bereitet und ihr Titer mit Magnesiamixtur festgestellt.

Es ergaben sich die Zahlen für 10 CC. Lösung:

0,0416 — 0,0418 — 0,0416 Grm. Phosphorsäure,
im Mittel 0,04166 Grm.

Hierauf wurden 10 CC. phosphorsaurer Natronlösung mit Molybdänlösung bis fast zum Sieden erhitzt, 6 Stunden bei etwa 65° C. und hierauf 12 Stunden kalt stehen gelassen.

Hierauf wurde filtrirt und möglichst wenig Waschwasser gebraucht, indem man bis zum letzten Tropfen ablaufen liess. Als Waschwasser wurde eine verdünnte Salpetersäure, welche auf 50 Volumina Wasser 1 Volumen Salpetersäure von 1,17 sp. G. enthielt, angewendet.

Nachdem auf diese Weise 6 bis 8 Mal ausgewaschen worden, wurde der Niederschlag feucht in den Apparat gebracht und zersetzt.

Entwickelt 21,32 CC.
Absorbirt 0,56 »

Totalvolumen 21,88 »

Lufttemperatur 21° C. Barometerstand 948 Millimeter.
1 CC. = 1,12007 Mgrm.
21,88 CC. = 24,507 Mgrm.
42 : 71 = 24,507 : x. x = 0,041405 Grm. Phosphorsäure.
Die Magnesiabestimmung ergab 0,04166 » »

Es wurden ferner auf dieselbe Weise 10 CC. phosphorsaurer Natronlösung mit Molybdänsäurelösung behandelt. Der Niederschlag wurde bei 100° C. getrocknet und hierauf im Apparate zersetzt:

Entwickelt 21,43 CC.
Absorbirt 0,57 »

Totalvolumen 22,00 »

Lufttemperatur 21° C. Barometerstand 748 Millimeter.
1 CC. = 1,12007 Mgrm.
22,00 $\times$ 1,12007 = 24,64 Mgrm. Stickstoff.
42 : 71 = 24,64 : x. x = 0,04164 Grm. Phosphorsäure.
Die Magnesiabestimmung ergab 0,04166 » »

Um zu sehen, welchen Einfluss die Gegenwart von Eisen und Aluminium auf das Resultat ausübt, stellte ich noch folgende Versuche an:

Es wurden 2,45 Grm. Eisen und 1,3 Grm. Aluminium in Salpetersäure gelöst. Da beim Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak ein gelber Niederschlag sich bildete, ohne dass 10 CC. phosphorsaurer Natronlösung zugesetzt worden waren, so wurde die Flüssigkeit 6

Stunden bei circa 65° C. und hierauf 15 Stunden kalt stehen gelassen; hierauf in oben angegebener Weise filtrirt, bei 100° C. getrocknet und zersetzt.

Entwickelt 3,82 CC.
Absorbirt 0,10 »

Totalvolumen 3,92 »

Lufttemperatur 20° C. Barometerstand 751 Millimeter.

1 CC. = 1,13021 Mgrm.

3,92 × 1,13021 = 4,4643 Mgrm. Stickstoff.

Dies entspricht nach dem Ansatz:

42 : 71 = 4,4643 : x. x = 7,544 Mgrm. Phosphorsäure.

In dem folgenden Versuche wurden abermals 2,45 Grm. Eisen (von derselben Sorte) und 1,3 Grm. Aluminium in Salpetersäure gelöst, 10 CC. phosphorsaure Natronlösung zugesetzt und mit Molybdänsäurelösung in derselben Weise behandelt, filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und zersetzt.

Entwickelt 25,10 CC.
Absorbirt 0,66 »

Totalvolumen 25,76 »

Lufttemperatur 21° C. Barometerstand 748 Millimeter.

1 CC. = 1,12007 Mgrm.

25,76 × 1,12007 = 28,853 Mgrm. Stickstoff.

42 : 71 = 28,853 : x. x = 0,0487615 Grm. Phosphorsäure.

In der durch Auflösen des Eisens und Aluminiums erhaltenen Flüssigkeit waren 0,007544 Grm. Phosphorsäure.

In 10 CC. phosphors. Natronlösung also 0,04122 Grm. Phosphorsäure.
Nach der Magnesiabestimmung 0,04166 » »

Das angewendete Eisen war phosphorhaltig gewesen und durch Einwirkung der Salpetersäure hatte sich Phosphorsäure gebildet. Berechnet man den Phosphorsäuregehalt von 7,544 Mgrm. auf Phosphorprocente des angewendeten Eisens, so ergibt sich ein Gehalt von 0,134 Proc. Phosphor.

Da von Fresenius in dieser Zeitschrift (Jahrgang 1864, Seite 446) nachgewiesen wurde, dass auch bei Gegenwart ganz bedeutender Mengen Eisen und Thonerde die Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänsäurelösung bis auf ausserordentlich geringe Mengen vollständig stattfindet, so lässt sich annehmen, dass die gasvolumetrische Methode bei Bodenanalysen anwendbar sein wird, umsomehr, da mit niederfallende Molybdänsäure oder Eisenoxyd keinen Einfluss auf das

Resultat ausüben können. Besondere Sorgfalt wird man aber auf das Auswaschen des Niederschlags zu wenden haben. Dieses darf weder zu unvollständig sein, noch zu lange fortgesetzt werden. Zu unvollständig darf es deshalb nicht sein, weil sonst der Niederschlag noch Ammoniak enthalten kann, welches nicht zu seiner Constitution gehört; zu lange darf es nicht fortgesetzt werden, weil der Niederschlag nicht ganz unlöslich im Waschwasser ist. Ueber die Genauigkeit dieser Bestimmung, namentlich bei sehr kleinen Phosphorsäuremengen, wird eine besondere Versuchsreihe nöthig sein.

---

3) Zum Schluss erlaube ich mir noch, einige allgemeine Bemerkungen über die gasvolumetrische Analyse zu machen.

Wie schon oben bemerkt, war bei allen diesen Versuchen das Gasometerrohr calibrirt; überhaupt wird es für wissenschaftliche Untersuchungen nöthig sein, die graduirte Röhre nicht ohne Weiteres in Gebrauch zu nehmen, sondern ihren wirklichen Cubikinhalt durch Calibration (Bunsen, gasometrische Methoden, Braunschweig 1857, Seite 31) festzustellen und eine Tabelle anzufertigen, vermittelst deren man den abgelesenen scheinbaren Cubikinhalt in das wirkliche Volumen übertragen kann. Die Anfertigung einer solchen ist allerdings etwas mühsam und zeitraubend, man besitzt aber dann ein Instrument, auf dessen Genauigkeit man sich verlassen kann.

Bis jetzt habe ich mein Augenmerk nur auf solche gasvolumetrische Bestimmungen gerichtet, welche sich rasch ausführen lassen, so dass während dieser Zeit sich weder die Temperatur noch der Barometerstand ändert. Es wird aber möglich sein, mittelst des Apparates auch Gasentwicklungen und Absorptionen vorzunehmen, welche längere Zeit in Anspruch nehmen. Kennt man nämlich das Volumen des Entwicklungsgefässes der Kühlschlange und des Gasometerrohres bis zum 0 Strich, so kann man leicht den Fehler der durch inzwischen eintretende Temperatur- und Barometerstandveränderungen erwachsen würde, beseitigen. Man hat nur nöthig zu berechnen, wie gross dieses Volumen bei dem neuen Druck und der nach dem Vorgang statthabenden Temperatur sein würde und dies von dem Gesammtvolumen abzuziehen. Man erhält dann das Volumen des entwickelten Gases bei der herrschenden Temperatur und dem herrschenden Barometerstand.

Dieses Volumen, welches immer durch die Quecksilbersäule abgesperrt ist, wenn diese bei 0 steht, lässt sich einmal durch directes Ausmessen vor Zusammenstellung des Apparates finden, ausserdem aber auch durch einen einfachen Versuch, allerdings nur dann, wenn die Röhre genau calibrirt worden ist.

Stellt man nämlich genau auf 0 ein, schliesst den Quetschhahn und senkt die Gleichgewichtsröhre einigermaassen tief, so entsteht eine Druckverminderung und in Folge dessen eine Volumenvergrösserung. Da man die Volumenvergrösserung an der graduirten Röhre ablesen, die Druckverminderung, die Differenz der beiden Quecksilberniveaux, aber messen kann, so ist man im Stande aus der Formel:

$\frac{x}{x + v} = \frac{B - \delta}{B}$ das bis zum 0 Strich abgesperrte Volumen zu berechnen, wenn x dieses Volumen, v die Volumenvergrösserung, B den Barometerstand und δ die Differenz der beiden Quecksilberniveaux in Millimetern bezeichnet.

Will man dieses Volumen x ein für alle mal feststellen, so wird es nöthig sein, den Kautschukpfropfen des Entwickelungsgefässes immer gleich tief in dieses zu senken, und da diess nur annäherend möglich ist, so wird es zweckmässig sein, einen solchen Verschluss an dem Entwicklungsgefäss anzubringen, dass das Volumen x immer dasselbe bleibt, was nach Art des Regnault'schen Volumenometers und des Kopp'schen leicht zu erreichen ist, etwa durch Aufschrauben einer mit Talg befetteten Glasplatte, in deren Centrum sich die Gasleitungsröhre befindet.

Um die Differenz der beiden Quecksilberniveaux bequem ablesen zu können, habe ich an meinem Apparate eine Gleichgewichtsröhre angebracht, welche mit einer eingeätzten Milimeterscala versehen ist. Liest man mit einem Fernrohr ab, hat man, um jeden Fehler zu vermeiden, sehr dickwandige Kautschukschläuche zur Verbindung oder hat man sie zweckmässiger ganz vermieden, so ist man im Stande das Volumen bis zum 0 Strich ganz genau zu bestimmen.

Es ist klar, dass wenn man diese geringen Veränderungen getroffen hat, man auch das specifische Gewicht der verschiedenartigsten Substanzen sehr leicht bestimmen kann. Kennt man das Volumen x und bringt man in das Entwickelungsgefäss oder in ein anderes seine Stelle vertretendes eine abgewogene Menge einer Substanz, so kann man durch Einstellen auf 0 bei geöffnetem und durch Senken der Gleichgewichtsröhre bei geschlossenem Quetschhahn und durch Ablesen der Differenzen der Quecksilberniveaux und der Volumenvergrösserung

im Gasometerrohre das neue Volumen x—y finden nach der Formel $\frac{x-y}{x-y+v'} = \frac{B-\delta'}{B}$, wo x dieselbe Bedeutung wie in der vorigen Formel, y das Volumen der in das Entwickelungsgefäss gebrachten Substanz, v' die jetzige Volumenvergrösserung, B den Barometerstand und δ' die neue Differenz der Quecksilberniveaux bezeichnet.

Da man also das Volumen der in das Entwicklungsgefäss gebrachten Substanz finden kann und ihr Gewicht kennt, so ist ihr specifisches Gewicht bestimmt. Auf diese Weise wurde das specifische Gewicht der Stärke zu 1,530 bestimmt. Kopp fand mittelst seines Volumenometers die Zahl 1,560. In K. F. Kloeden's Tabelle der specifischen Gewichte verschiedener Substanzen, die sich im Handwörterbuch der Chemie und Physik (Berlin, Verlag von Simion 1845) befindet, ist gleichfalls die Zahl 1,530 angegeben. Es ist klar, dass man nicht mit zu geringen Mengen Substanz arbeiten darf, da die Versuchsfehler dann sehr erheblich werden können. Man hat auch Sorge zu tragen, dass der Kautschukschlauch, welcher die Verbindung der beiden Glasröhren herstellt, nicht in Bewegung während des Ablesens ist, was bei der Schwere des Quecksilbers leicht zu erreichen ist. Dass der Apparat luffdicht schliessen muss, ist wohl selbstverständlich. Obgleich diese Erörterungen eigentlich nicht in diesen Aufsatz gehören, so habe ich doch für nöthig erachtet, die Anwendbarkeit des Apparates in dieser Richtung anzudeuten.

Proskau, 11. März 1866.

Ueber den Einfluss, welchen der Harn auf die Modification einiger chemischen Reactionen ausübt *).

Von

Prof. Giovanni Bizio.

1. Wer Gelegenheit gehabt hat Jod in Harnen aufzusuchen, wird sich leicht davon überzeugt haben, mit wie grosser Leichtigkeit

*) Atti dell' I. R. Istituto veneto Ser. III. Vol. X. Aus dem Italienischen übersetzt von der Redaction.

dieser Körper in dieselben übergeht und sich darin entdecken lässt. Nun kam es mir aber unter den zahlreichen chemisch-pathologischen Aufgaben, welche mir von der Direction des hiesigen Bürgerspitals zugewiesen wurden, mehrfach vor, dass ich in Harnen das Vorhandensein von Brom ermitteln sollte, und es begegnete mir dabei oft, dass die Reaction sich nicht oder nur sehr schwach zeigte, und zwar in Fällen, in denen man eine ganz deutliche hätte erwarten sollen; denn die Versuche wurden mit Harnen von Individuen angestellt, welche täglich starke Dosen Bromkalium erhielten. Und wenn sich auch die Reaction zeigte, so geschah diess doch immer nicht gleich bei der ersten Einwirkung des Chlorwassers auf die der Untersuchung unterworfene Flüssigkeit, sondern erst nachdem eine beträchtliche Menge desselben zugesetzt worden war. Chloroform und Schwefelkohlenstoff waren die Mittel, deren ich mich bediente, um das frei gemachte Brom in dem Harne direct nachzuweisen. Diese Thatsachen mussten mich sofort an die wichtigen Untersuchungen erinnern, welche Trousseau, Dumont-Pallier, Corvisart und mehrere Andere über die entfärbende Wirkung der Harne auf Jodamylum, oder, was auf das Nämliche herauskommt, auf ihre Fähigkeit das Jod zu binden angestellt haben, und deren Fortsetzung durch Schönbein uns neuerdings hat erkennen lassen, dass diese Fähigkeit nicht der Harnsäure und ihren Salzen allein, sondern dem Pigmente der Harne gleichfalls zukommt. Zwischen den von mir beobachteten Erscheinungen und der hier angegebenen Thatsache musste sich jedoch nothwendiger Weise eine nahe Beziehung finden; die oben bezeichneten oxydationsfähigen Bestandtheile des Harns, welche bei dem Binden des Jods so kräftig wirken, übten nämlich dieselbe Wirkung auch auf das Brom aus, wie ich mich vermittelst Chloroforms und Schwefelkohlenstoffs, in welchen Brom aufgelöst war, direct überzeugen konnte, denn dieselben wurden bei blossem Schütteln mit Harn entfärbt.

Doch musste ich in diesen Fällen in dem Verhalten des Jods und dem des Broms eine Verschiedenheit anerkennen: dass nämlich das Jod, wenn es so von dem Harne gebunden ist, nach den eigenen Angaben Schönbeins durch Chlor und Brom auf's Neue frei werden kann, während meinen Beobachtungen zufolge Brom sich durch Chlor nicht so leicht frei machen liess. Wenn dasselbe in der That durch die Wirkung des Letzteren auf's Neue frei würde, so hätte in dem von mir angestellten Versuche wohl eine verzögerte Reaction eintreten können, nicht aber hätte dieselbe abgeschwächt werden, oder ganz ausbleiben dürfen.

Und dass der Hergang von der Art ist, dafür habe ich nicht nur den Beweis wiederholter, mit pathologischen Urinen gemachter Versuche, sondern ich verband damit ausserdem noch einen vergleichenden Versuch, der eigens angestellt wurde, um diese Thatsache zu bestätigen. In zwei getrennte Proberöhrchen brachte ich dieselbe Menge Bromkalium; in dem einen wurde sie mit blossem, destillirtem Wasser, in dem andern mit dem gleichen Volumen Harn gelöst. Nachdem ich Schwefelkohlenstoff zugesetzt hatte, unterwarf ich beide Flüssigkeiten der Prüfung mit Chlorwasser. Die rein wässrige Lösung des Brommetalles zeigte, wie diess geschehen musste, bei dem allerersten Tropfen Chlorwasser, den ich zugoss, auf's Entschiedenste die Bromreaction, während die Lösung desselben Salzes im Harne eine beträchtliche Menge Chlor erforderte, ehe der Schwefelkohlenstoff davon schwach gelb gefärbt wurde, und wenn gleich das Zusetzen des Chlors mit aller Sorgfalt geschah, so gelang es doch durchaus nicht, eine Reaction zu erhalten, die auch nur annähernd so entschieden gewesen wäre, wie die derselben Menge Salz, welche in destillirtem Wasser gelöst war.

Wenn also die desoxydirende Kraft der Harnsäure, des Pigmentes u. s. w., von der Art ist, dass sie in den Urinen das freie Jod kann verschwinden machen, so muss doch hinsichtlich des Broms eine modificirte tiefere Wirkung hinzutreten, eine directe Einwirkung des Broms auf einige der in dem Harne enthaltenen organischen Materien, so dass das Chlor es nachher nicht mehr abzuscheiden vermag.

Hiervon glaube ich in folgendem Versuche den Beweis zu haben. Zunächst wollte ich ermitteln, ob irgend eine andere von den hauptsächlichen im Harne vorhandenen Substanzen, ausser den schon oben angeführten, auf das Verschwindenmachen der Halogene, die in demselben frei würden, influire und ich unternahm es, genau die Wirkung zu ermitteln, welche die wichtigste unter denselben, der Harnstoff, dabei ausüben könne. Das Jod war der erste Körper, dessen Untersuchung ich vornahm. Ich löste in einer Proberöhre eine kleine Menge Jodkalium in destillirtem Wasser, in einer zweiten dieselbe Menge Jodkalium in Wasser, in welchem vorher eine gewisse Menge Harnstoff aufgelöst worden war. Als sodann in beiden Lösungen der Versuch auf gewohnte Weise mit Chlorwasser und Chloroform gemacht worden war, so ward letzteres davon schön violett gefärbt, ohne dass das Auge bei dem einen Versuche irgend eine Verschiedenheit in der Stärke der Färbung von der bei dem andern hätte entdecken können.

Das Jod zeigte also unter solchen Verhältnissen keine derartige Wirkung auf den Harnstoff.

Darauf ging ich dazu über, zu sehen, was die Sache bei Brom für einen Erfolg habe, indem ich den beschriebenen Versuch mit Bromkaliumlösungen wiederholte. Die bei der Untersuchung angewandte Menge dieses Salzes, welche ausreichte, um das Chloroform in dem die rein wässrige Lösung des Bromürs enthaltenden Proberöhrchen prächtig orangeroth zu färben, vermochte dagegen dem in dem Proberöhrchen mit Harnstofflösung bloss eine gelbe Färbung zu geben, so vorsichtig auch ein Ueberschuss von Chlor angewandt wurde. Ja, als einige Harnstoffkrystalle in das Proberöhrchen gebracht wurden, dessen Chloroform schon orangeroth gefärbt war, so verschwand beim blossen Schütteln der Flüssigkeit und folglich beim Lösen des Harnstoffes in dem obenaufstehenden Wasser in einem Augenblicke die ganze Stärke der Färbung, von der nur ein schwaches Gelb übrig blieb. Das Jod widersteht auch dieser Probe.

Eine solche Thatsache scheint mir daher an und für sich zu beweisen, dass der Harnstoff, welcher bei der eigenthümlichen Erscheinung der Entfärbung der Jodtinktur durch die Harne nicht merklich einwirkt, dagegen diesen Einfluss auf das Brom ausübt, aber durch eine Art der chemischen Wirkung, die von der weit verschieden ist, durch welche die Harnsäure und das Pigment unter solchen Umständen vermittelst ihrer ungemein grossen Oxydationsfähigkeit wirken. Und es ist auch nicht unwahrscheinlich, dass ausser dem Harnstoffe irgend ein anderer von den Bestandtheilen des Harns in so besonderer Weise von dem Brom angegriffen werden könne.

Immerhin, wenn auch diese specielle Wirkung auf den vorgenannten Stoff beschränkt wäre, so würde sie allein ausreichen, den Grund der Verschiedenheiten klar nachzuweisen, die sich mir bei derartigen Untersuchungen zeigten, so oft es statt des Jods. das Brom war, welches in einem Harne frei wurde.

Mehrere andere organische Materien und unter diesen die Milchsäure und der Traubenzucker, mit denen ich eigens experimentirte, üben auf das Sichtbarwerden des Broms in einer Flüssigkeit gar keinen abändernden Einfluss aus. Das Albumin selbst verzögert es nur, indem sich die Reaction des Chlors auf das Brommetall erst dann zeigt, wenn zuvor die bekannte Verbindung des Chlors mit dem Albumin entstanden ist. Nach deren Bildung findet die Reaction des Broms mit derselben Stärke statt wie in einer rein wässerigen Brom-

kaliumlösung. Dasselbe tritt ein, wenn man, um das Brom frei zu machen, statt Chlor Salpetersäure anwendet. Auch in diesem Falle wird die Reaction durch die Salpetersäure verzögert, welche zuerst auf das Albumin wirkt, aber sie erscheint nachher nicht im mindesten abgeschwächt.

2. Die Versuche, mit denen ich mich hier beschäftigt habe, waren eine Folge der Schwierigkeiten, die mir bei dem Aufsuchen des Broms in Harnen oft entgegentraten. Bei deren Ausführung stellte sich mir jedoch noch eine andere Schwierigkeit in den Weg, und zwar die, dass der Schwefelkohlenstoff und das Chloroform selbst, und zwar das erste mehr als das zweite, wenn man sie mit Harn schüttelt, sich so in ganz kleine Tröpfchen zertheilen, dass sie sich getrennt erhalten auch wenn sie sich auf den Boden der Flüssigkeit setzen, und man daher nicht mehr eine sich absetzende klare Schicht bekommt, sondern eine undurchsichtige Masse, welche die von einer kleinen Menge Brom herrührende schwache Färbung schlecht wahrnehmen lässt. Es ist diess eine der sogenannten Pulverisation des Phosphors analoge Erscheinung, die in den Harnen so vollkommen eintritt, dass sie eines der zu seiner Gewinnung üblichen Verfahren ist. Während sich jedoch der Phosphor auch in einer Lösung von Harnstoff pulverisirt, zertheilen sich die zwei oben angegebenen Flüssigkeiten in derselben nicht. Es möchte sich daraus ergeben, dass die Erscheinung in unserm Falle bloss von der Art von Klebrigkeit herrührt, welche dem Harne selbst die Fähigkeit verleiht beim Schütteln zu schäumen.

Ich spreche nicht weiter von Versuchen, die mit durch vorheriges Abdampfen concentrirten Harnen angestellt wurden, und bei welchen die Schwierigkeiten sich steigerten durch die Färbung selbst, welche die eingeengte Flüssigkeit annimmt.

Nachdem ich jedoch alle diese Umstände in Betracht gezogen hatte, blieb es mir noch übrig, zu ermitteln, ob es einen Weg gäbe, auf dem es, ohne zu langwierigen Trennungsmethoden der verschiedenen Substanzen seine Zuflucht zu nehmen, möglich wäre, den Uebelständen wenigstens theilweise vorzubeugen, von denen eine solche Untersuchung begleitet ist, und also hinlänglich rasch das Vorhandensein von Brom in einem Harne festzustellen, wenn es auch in geringer Menge in demselben vorhanden sein sollte.

In Anbetracht, dass das Uebergehen der Brommetalle in die Harne eine schon ausgemachte Sache ist, könnte vielleicht diess letzte Bemühen als überflüssig erscheinen. Aber es kommt uns nicht zu, dem Kliniker die Grenzen seiner Ermittelungen festzustellen, noch auch

die Wichtigkeit derselben zu beschränken. Schon vor einigen Jahren lieferte uns mein berühmter College Dr. Namias einen Beweis davon durch seine chemischen Versuche über die flüssigen Ausscheidungen von Personen, welche Jodpräparate innerlich gebraucht haben (Memorie dell' I. R. Istituto veneto, Vol. IV. 463), so dass ich es nicht für unnütz hielt, auch diesen Nachweis zu versuchen.

3. Ich erinnerte mich daher an die Wirkung der Osmose oder Dialyse. Es ist wahr, dass die Substanzen des Harns, welche auf die eine oder andere Weise das Erkennbarwerden des Broms verhindern, man kann sagen, ganz und gar, der Reihe der Krystalloide angehören; aber es ist auch wahr, dass das Diffusionsvermögen nicht für jeden Körper gleich ist: der Traubenzucker zum Beispiel besitzt es im Vergleich zum gewöhnlichen Salze in dem Verhältnisse von 26,94 : 58,68. Jedenfalls würden auf diesem Wege diejenigen Stoffe vom Harne abgeschieden werden, welche in nicht geringem Maasse hinderlich wären, namentlich, wenn es sich darum handelte, zu einer Concentration der Flüssigkeit übergehen zu müssen.

Indem ich mich nun an die Ausführung des Versuchs begab, goss ich in den Dialysator eine Quantität Harn, dem ich soviel Bromkalium zugesetzt hatte, dass ich es vermittelst der gewöhnlichen Reaction mit Chlor und Chloroform in demselben direct nicht nachweisen konnte. Das Volumen destillirten Wassers, mit der ich das Gefäss für die Diffusion angefüllt hatte, war zehnmal grösser, als das des Urins. Nach Verlauf einer zehnstündigen dialytischen Wirkung prüfte ich die durch Diffusion erhaltene Flüssigkeit, in welche auch ein Theil des Pigmentes übergeht; aber wegen ihrer übermässigen Verdünnung gelang es mir nicht, das Vorhandensein des Broms zu entdecken. Ich liess sie darauf eindampfen, bis sie hinlänglich concentrirt war, und erhielt bei Wiederholung des Versuchs die deutliche Reaction desselben. Wenn man auf diese Weise verfährt, so wird auch die schon angeführte Unannehmlichkeit beseitigt, dass sich das Chloroform, dem bei solchen Untersuchungen im Vergleiche mit Schwefelkohlenstoff der Vorzug gegeben werden muss, zertheilt, da sich dasselbe hier leicht mit seiner gewöhnlichen Durchsichtigkeit auf dem Boden sammelt.

Der Harnrückstand, welcher in dem Dialysator zurückgeblieben war, ward darauf einer zweiten Dialyse unterworfen und es war mir leicht in der durch Diffusion erhaltenen Flüssigkeit eine neue Menge Brom nachzuweisen; und dasselbe gilt von einem dritten Versuche, dem ich die in dem Dialysator gebliebene Substanz unterwarf.

Als aber die genannten Versuche von mir auf verschiedene Weise wiederholt wurden, und da durch die Einwirkung des Harnstoffs und der anderen diffusionsfähigen Substanzen die Reaction des Broms immer verzögert wurde (sie zeigte sich nämlich nur nach Zusatz einer beträchtlichen Menge Chlor), so kam es mir aus solchen Gründen vor, dass ich einigemal das Brom selbst auf diesem Wege nicht wieder auffand. Wenn ich jedoch in diesen Fällen die durch Diffusion aus der ersten erhaltene Flüssigkeit einer wiederholten Dialyse unterwarf, so trat der Fall nie ein, dass der gesuchte Körper sich der Ermittelung zu entziehen vermochte.

Hier will ich denn auch ohne weitere Abschweifung einen vergleichenden Versuch mittheilen, der dazu dienen wird, den Nutzen zu bestätigen, welchen man bei einer solchen Untersuchung aus der Anwendung der Dialyse ziehen kann. Ich liess mir aus dem Spitale Harn holen von einem Kranken, der mit Bromkalium behandelt wurde. Als der Harn mit Chlorwasser und Chloroform geprüft ward, zeigte er mir kein Merkmal von Brom. Ich brachte sodann 100 CC. davon in den Dialysator und liess sie 18 Stunden lang darin; ich dampfte die Diffusionsflüssigkeit auf ein kleines Volumen ein, und untersuchte sie auf die gewöhnliche Weise. Ich brauchte viel Chlorwasser, ehe das Brom erkennbar wurde, aber es gelang mir denn doch, das Chloroform kräftig gelb gefärbt zu erhalten.

Anderseits liess ich 500 CC. von dem nämlichen Harne zur Trockne verdampfen, und behandelte den Rückstand davon mit wässrigem Alkohol. Ich verdampfte die alkoholische Lösung und löste deren Rückstand in wenig Wasser. Bei Vornahme der Reaction färbte sich das Chloroform deutlich gelb, aber weit schwächer als im ersten Falle. Von den 100 Kubikcentimeter der Dialyse unterworfenen Harns fand also eine stärkere Reaction statt, als von den in der hier gegebenen Weise behandelten 500 Kubikcentimetern.

Durch diess Alles halte ich denn doch den Nutzen der Dialyse in ihrer Anwendung zur Ermittelung von Brom in Harnen für bewiesen.

Venedig, 1865.

Ueber die quantitative Ermittelung des im Wasser gelösten Stickstoff- und Sauerstoffgases.

Von

Otto Helm.

Behufs Ermittelung der im Wasser aufgelöst enthaltenen atmosphärischen Luft und ihrer Zerlegung in Stickstoff und Sauerstoff waren bis dahin Methoden angegeben, welche entweder unzuverlässig waren oder bei hinreichender Zuverlässigkeit doch eine sehr geübte und sichere Handhabung voraussetzten. Ich habe mich bemüht, diese Procedur thunlichst abzukürzen und auch für weniger Geübte ausführbar zu machen.

Zu diesem Zwecke bediene ich mich eines kleinen Apparates, welcher aus zwei kalibrirten Röhren besteht, die geradlinig an ihrem einen Ende durch eine mit einem Glashahne versehene kurze Röhre verbunden sind. Die eine Röhre hat vom Glashahne bis zur Mündung einen Inhalt von mindestens 30 CC. und ist in Kubikmillimeter eingetheilt; die andere ist mit einem gutschliessenden Pfropfen versehen, fasst circa 10 CC. und ist vom Glashahne ab in 100 gleiche Theile getheilt. Die kleinere Röhre wird vor dem Gebrauche völlig mit abgekochtem (d. i. luftfreiem) Wasser angefüllt und auf beiden Seiten verschlossen. Die grössere wird mit Kalilösung, welche vorher gleichfalls durch Aufkochen von aller atmosphärischen Luft befreit wurde, und ein spec. Gewicht von circa 1,2 besitzt, angefüllt, dann in ein gleichfalls mit Kalilösung angefülltes offenes Gefäss so hineingestülpt, dass der offene Theil unter die Flüssigkeit zu liegen kommt und nicht die geringste Spur Luft in ihr zurück bleibt. In diese angemessen zu befestigende Röhre wird nun die aus dem zu untersuchenden Wasser ausgetriebene Luft hineingeleitet.

Ich will hier bemerken, dass Luftbestimmungen nur aus frischgeschöpftem Wasser erfolgen können; es wird zu diesem Zwecke am besten ein kleiner Ballon von vorher ermitteltem Inhalte (1 Liter) luftdicht mit einer im Winkel herabgebogenen Leitungsröhre verbunden und unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln Ballon und Leitungsröhre völlig mit dem zu untersuchenden Wasser angefüllt. Die Mündung der Röhre selbst wird während des Transportes provisorisch mit einem kleinen Korkstöpsel verschlossen, und der dadurch verloren gehende kleine Theil Wasser kurz vor der Procedur wieder ersetzt.

Die Austreibung der Luft aus dem Wasser geschieht durch Anfangs vorsichtiges Erwärmen, welches später bis zu 5 Minuten lang fortgesetztem Sieden gesteigert wird. Die hierbei gleichzeitig entwickelte Kohlensäure wird durch die im pneumatischen Apparate befindliche Kalilösung gebunden; es ist jedoch zur völligen Absorption derselben nothwendig, das in der Röhre enthaltene Luftquantum noch mit ein wenig Kalilösung zu schütteln. Es geschieht solches am zweckmässigsten, indem in die Mündung der Röhre vorsichtig unter der Lauge ein Stückchen Kalihydrat geschoben, dann dieselbe mit dem Daumen verschlossen, und das sich leicht auflösende Kalihydrat mit dem Luftgemisch heftig mehreremale durchgeschüttelt wird. Sodann wird die Mündung der Röhren in ein grösseres mit Wasser angefülltes Gefäss übergeführt, eingetaucht und der Daumen wieder entfernt. Nachdem die Temperatur des Wassers im Gefässe ermittelt, wird der Wasserspiegel des äusseren Gefässes mit dem in der Röhre befindlichen gleichgestellt, und nun die Zahl der Kubikmillimeter abgelesen, die in der Röhre an Luft enthalten sind. Ist die mit Kalilösung gefüllte pneumatische Vorrichtung geräumig genug, so kann die Procedur des Ablesens auch gleich in diesem Gefässe vorgenommen werden. (Sollten weniger als 10 CC. Luft vorhanden sein, so muss zur Vermehrung derselben noch eine zweite Quantität Wasser in Arbeit genommen werden.)

Jetzt wird der die beiden Glasröhren verbindende Hahn geöffnet, und so viel des Luftgemisches in die obere Röhre hineingelassen, als darin Raum ist, welche Procedur durch gelindes Klopfen oder Stossen leicht von Statten geht. Nachdem wieder die Wasserspiegel gleichgestellt, wird der Hahn geschlossen, der Apparat aus dem Wasser gehoben und alsdann die Mündung der jetzt mit der Luftart gefüllten kleineren Röhre in ein mit Quecksilber angefülltes Gefäss gestülpt, der Pfropfen unterhalb des Quecksilbers aus der Röhre entfernt und in die Röhre selbst eine den Sauerstoff entziehende Substanz hineingeschoben. Von den Körpern, welche zu diesem Zwecke empfohlen werden, eignet sich meiner Erfahrung nach, befeuchteter Phosphor am besten, derselbe wird im frischgeschnittenen Zustande und an einem Platinadrathe befestigt in das Röhrchen hineingeschoben. Der Apparat muss nun mehrere Tage an einem Orte, dessen Temperatur über 12° Wärme beträgt, stehen bleiben, während dessen der Phosphor einige Male herausgezogen und mit Wasser befeuchtet wird. Nachdem keine Abnahme des Gasgemenges mehr stattfindet, wird die Temperatur des Quecksilbers der des vorher angewandten Wassers gleichgestellt, die Röhre so

weit aus dem Quecksilberbade herausgezogen, bis der Spiegel in der Röhre mit dem ausser ihr befindlichen gleich hoch steht und dann abgelesen.

Die so ermittelte Zahl drückt genau den Procentgehalt des in der Luft enthaltenen Stickstoffs aus.

Die Quantität der Luft selbst wird durch Vergleich des in Arbeit genommenen Wassers mit dem daraus erhaltenen und zuerst abgelesenen Kubikmaasses berechnet.

Ist Kohlenwasserstoff oder ein anderes durch Kalilösung nicht absorbirbares Gas gleichzeitig in dem zu untersuchenden Wasser enthalten, so muss solches in dem Gasgemenge noch besonders bestimmt werden, wozu Bunsen treffliche Methoden angegeben hat.

Ueber die Bestimmung und Scheidung von Manganoxydul, Eisenoxyd und -Oxydul.

Von

E. Reichardt, Prof. in Jena.

Die Trennung der genannten Körper gehört zwar keineswegs zu den schwierigsten, immer aber zu den erschwerten Manipulationen in der analytischen Chemie und erheischt vor allen Dingen die grösste Aufmerksamkeit und Exactität besonders auch in der Beobachtung der kleinsten Nebenumstände. Die zahlreichen Methoden der Scheidung gibt sehr klar die 5. Auflage der Anleitung zur quantitativen Analyse von Fresenius und findet sich endlich auch eine ziemlich umfangreiche Literatur darüber, welche allerdings durch gegenwärtigen Artikel noch vermehrt wird. Die Absicht in demselben ist, die immer mehr Anwendung findende Scheidung mit essigsaurem Natron zu durchsprechen und einige, wie ich hoffe, zweckentsprechende, die Genauigkeit und Ausführbarkeit erleichternde Zusätze zu geben.

Im Jahrgange 1864 d. Z. Heft 3, S. 329 wird vorzugsweise eine Empfehlung und Erörterung dieser Scheidung von Fe_2O_3 und Al_2O_3 von C. F. Atkinson mitgetheilt, welche, wie ganz treffend bemerkt wird, nichts Neues enthält, da die Art dieser Bestimmung längst bei uns in zahlreichen chemischen Laboratorien eingeführt ist; um so mehr hielt ich es für geboten, nachstehende Notizen zu veröffentlichen.

Mangan.

Die Bestimmungen des Mangan's sind leicht ausführbar, sobald nur Mangan zugegen ist — Fällen durch NaO, CO_2 u. s. w. —, schwieriger ist der gewöhnliche Fall des Vorkommens von Gemischen, deren anderweitige Bestandtheile durch die Fällungsmittel gleichzeitig alterirt werden; man gebraucht dann Schwefelammonium, und tritt auch der Anwendung des letzteren Reagens etwas entgegen, so kommt schliesslich die von Wöhler empfohlene Methode der Ueberführung des MnO in MnO_2 durch unterchlorigsaures Natron in neutraler oder essigsaurer Lösung, oder durch Einleiten von Chlor. Die Vortheile der letzteren Weisen liegen auf der Hand; einmal theilt diesen Uebergang in unlösliches Superoxyd keines der gewöhnlich dem Mangan beigemengten Metalle, wenigstens nicht das Eisen (wohl aber Co und Ni), und ferner verwendet man saure, wenn auch nur essigsaure Lösung, wodurch z. B. eine Fällung der phosphorsauren alkalischen Erden vermieden werden kann. Wöhler lässt hierbei die Mangan haltende Lösung kalt anwenden und nach dem Ablagern des MnO_2, nach oft längerer Zeit erst vollständig, filtriren. Zwei Uebelstände treten hierbei leicht ein, obgleich sie durch Zufall oder Vorsicht vermieden werden können; einmal weiss man nicht, ob sofort genügend unterchlorigsaures Natron zugefügt wurde und dann haftet das Mangansuperoxyd sehr leicht fest an den Gefässwandungen und ist mechanisch nur schwer zu entfernen. Fresenius gibt die Methode des Einleitens von Chlor in die erwärmte essigsaure Lösung und lässt wegen des anhängenden Alkalis das Mangansuperoxyd wieder durch Salzsäure lösen und nochmals fällen.

Die Fällung des Mangans aus essigsaurer Lösung in der Siedehitze oder bei starker Wärme gibt den Niederschlag momentan, jedoch erlaube ich mir, folgende einfache Umstände dabei hervorzuheben.

Ist z. B. eine salzsaure Lösung von Mn und alkalischen Erden, auch phosphorsauren, geboten, so neutralisirt man dieselbe in der Wärme mit Natron oder kohlensaurem Natron*) bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages, löst diesen sofort in möglichst wenig Salzsäure und fügt annähernd entsprechend essigsaures Natron in Krystallen zu, um essigsaure Lösung zu erhalten. Hierbei ist die Menge der zur

*) Ammoniak kann bei Anwendung von unterchlorigsaurem Natron nicht gebraucht werden, weil es sehr rasch zersetzt wird, und wenn auch bei der Siedehitze die Bildung von Chlorstickstoff nicht stattfindet, so hindert doch diese Zersetzung die Oxydation des MnO, eventuell auch des FeO.

Lösung des Niederschlages verwendeten Salzsäure zu beachten, da man bei wenig Salzsäure auch wenig essigsaures Natron braucht und so die Umstände leichter und geeigneter in der Hand behält. Man kann auch Essigsäure als Lösungsmittel gebrauchen, jedoch empfiehlt sich Salzsäure wegen der momentanen und besser erkennbaren Wirkung.

Die essigsaure Lösung erwärmt man nur bis zum Sieden und fügt dann sofort vom Feuer entfernt unter Umrühren unterchlorigsaures Natron zu, so lange, bis nach einigen Augenblicken Lackmuspapier zuerst geröthet, dann gebleicht wird und so das Uebermaass des Oxydationsmittels sich zu erkennen gibt. Prüft man unmittelbar nach dem Zusatze des unterchlorigsauren Natrons, so hat dasselbe noch nicht vollständig auf MnO eingewirkt, in wenigen Augenblicken ist aber die Wirkung beendet und entweder neuer Zusatz nothwendig oder das Uebermaass durch das Bleichen nachweisbar. Sollte hierüber eine Neutralisation der Essigsäure *) eintreten, so muss man sogleich etwas zufügen, um anderweitige Fällungen zu verhindern.

Die Fällung selbst ist in wenigen Minuten oder Augenblicken, je nach der Quantität, vollständig, sobald man nicht zu concentrirte Lösungen wählt und die Erwärmung genügend ist. Durch das Umrühren wird die Bildung des flockigen Niederschlages beschleunigt und begünstigt, zugleich aber auch das Anlagern an der Wandung des Gefässes möglichst verhindert, was bei längerem Kochen ebenfalls eintritt. Der Niederschlag kann nach dem Trocknen sofort geglüht werden, da die weiteren Prüfungen bei diesen Modificationen der Scheidung keinen Alkaligehalt ergaben.

Die Filtration geht bei der noch heissen Flüssigkeit sehr rasch von statten, man wäscht mit heissem Wasser aus, das Filtrat muss sauer reagiren und darf durch unterchlorigsaures Natron nicht mehr gefällt oder bleibend getrübt werden. Im letzteren Falle war zu wenig Fällungsmittel verwendet worden und kann der Fehler durch nochmaliges Erhitzen u. s. w. sogleich aufgehoben werden.

Beispiele.

20 CC. einer salzsauren Lösung von Holzasche wurde fünffach verdünnt und ergaben, nach Entferung des Eisenoxydes und der Thonerde:

I. 0,020 Grm. Mn_3O_4. — II. 0,020 Grm. Mn_3O_4.

---

*) Das unterchlorigsaure Natron wird stets durch Kochen von Chlorkalk mit NaO, CO_2 bereitet. Ist nur ein geringes Uebermaass des letzteren vorhanden, so ist die Neutralisation kaum bemerkbar.

Eine Lösung von MnO, SO_3 wurde stark verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und ergaben nach obiger Weise:

	I.	II.	
5 CC. Flüssigkeit	0,0130	0,0135	Grm. Mn_3O_4
10 » »	0,0260	0,0255	» »

Nimmt man zu concentrirte oder zu viel Mangan haltende Lösungen, so erschwert man sich ohne Zweck die Scheidung, indem man natürlich weit mehr Fällungsmittel und Säure, mehrfaches Prüfen etc. nöthig hat, was bei der sonstigen grossen Genauigkeit der Methode vermieden werden kann.

Das Filtrat der Scheidung gab auf Platinblech eingedunstet und geglüht nicht die mindeste Reactionen auf Mangan.

Trennung des Eisenoxydes von den alkalischen Erden, auch den phosphorsauren Verbindungen derselben.

Die Umstände bleiben im Ganzen die gleichen, und kann man hier noch einfacher vorangehen. Die betreffende salzsaure Lösung wird in der Wärme mit Ammoniak oder Natron bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages neutralisirt, der letztere mit möglichst wenig Salzsäure wieder gelöst und nur die klare Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt. Ist dieser Punkt eingetreten, so entfernt man das Feuer und gibt unter Umrühren sogleich die der Salzsäure angemessene, nicht zu bedeutende Menge Krystalle von essigsaurem Natron zu; nach sehr kurzer Zeit scheidet sich der Niederschlag von Eisenoxydhydrat flockig aus und wird sofort von der ganz farblos durchlaufenden Flüssigkeit abfiltrirt, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und dann unmittelbar nach dem Trocknen und Glühen als Fe_2O_3 bestimmt. Sollte bei dem Eintragen des essigsauren Natrons und dem Umrühren der Niederschlag von Eisenoxyd nicht erscheinen, so war zu viel Salzsäure zugefügt worden und ein weiterer Zusatz von essigsaurem Natron nöthig, oder geeigneter wird das Uebermaass der Säure vorher durch Ammoniak etwas entfernt.

Diese Trennung des Eisenoxydes ist die schon längst bekannte und geübte, namentlich neuerdings wieder empfohlene, natürlich wird Thonerde gleichzeitig mit niedergeschlagen, oder bei Gegenwart von Phosphorsäure die phosphorsauren Verbindungen. Das früher übliche längere Kochen der essigsauren Flüssigkeit ist aber hier vermieden und erleichtert die Scheidung sehr wesentlich. Durch Kochen wird der entstehende Niederschlag immer weniger flockig, alkalihaltig und die Flüssigkeit filtrirt meistens schlecht ab; bei weiterem Auswaschen

geht auch Niederschlag mit durch das Filter und fängt an sich wieder zu lösen. Ferner entfernt man durch Kochen die freie Essigsäure und es werden dann leicht phosphorsaure alkalische Erden mit niedergerissen, wesshalb man einen besonderen Zusatz von Essigsäure empfahl, die letztere hindert aber — wenn in grosser Menge — die vollständige Fällung des Eisenoxydes. Alle diese Uebelstände werden bei diesem Verfahren vermieden, bei genügend verdünnter Flüssigkeit und vorsichtigem, geringem Zusatz von Salzsäure, dem entsprechend von essigsaurem Natron lässt die Scheidung nichts zu wünschen übrig. Der Niederschlag besitzt jedoch die Eigenschaft, zuerst flockig sich abzuscheiden, bei dem Auswaschen aber ein mehr pulveriges Ansehen anzunehmen. Die mehrfachen Prüfungen desselben, direct nach dem Fällen wieder gelöst und nochmals durch Ammoniak gefällt, ergaben stets gleiche Resultate, so dass diese letztere Operation wegfällt. Sollte eine grössere Menge Niederschlag erhalten worden sein, so würde ich allerdings der Sicherheit wegen, alles Alkali fern zu halten, nochmals lösen und mit Ammoniak fällen.

Trennung von Eisenoxyd und -Oxydul.

Hierbei tritt, um genaueste Bestimmungen zu erhalten, nur eine leicht erklärbare Modification ein, deren Anwendung auch schon bei der Mischung von phosphorsauren alkalischen Erden mit Eisenoxyd zu empfehlen ist.

Es ist bekannt, dass eine möglichst neutrale Lösung von Eisenoxydul und -Oxyd, wie zur Scheidung durch kohlensauren Baryt oder bernsteinsaures Ammoniak u. s. w. verlangt, eine sehr grosse Neigung zu weiterer Oxydation besitzt, so dass man nur in gut geschlossenen Gefässen arbeiten darf. Dieser Uebelstand wird möglichst umgangen und vermieden durch einen sonst unschädlichen, nicht zu geringen Zusatz von Chlorammonium oder Chlornatrium. Die so entstehenden Oxyduldoppelsalze besitzen weit grössere Haltbarkeit, und da in geeigneten Fällen bei fast neutralen Lösungen die Veränderungen schon an der wechselnden Färbung erkannt werden können, sieht man nach dem Zusatz von Chlorammonium oder Chlornatrium sofort die grüne Oxydulfarbe hervortreten und bleiben. Wegen der sonst zu empfehlenden stärkeren Wirkung des Chlorammoniums und der Flüchtigkeit desselben gebraucht man für gewöhnlich dieses.

Die salzsaure Lösung von Eisenoxydul und -Oxyd wird mit ziemlich viel Chlorammonium versetzt, stark verdünnt, heiss mit Ammoniak neutralisirt und der entstehende Niederschlag sogleich mit wenigen

Tropfen Salzsäure wieder gelöst, hierauf bis zum Sieden erhitzt und entfernt vom Feuer unter Umrühren mit essigsaurem Natron, wie früher beschrieben, gefällt, das Eisenoxyd abfiltrirt und nach dem Auswaschen mit heissem Wasser u. s. w. bestimmt.

Das nunmehr essigsaure Filtrat ist ganz farblos und klar und bleibt selbst nach stundenlangem Stehen unverändert; eine Bildung von Eisenoxyd würde sich sowohl durch Färbung, wie Trübung charakterisiren. Man erhitzt dieses Filtrat zum Sieden, wobei sich sehr bald eine Abscheidung von entstehendem Eisenoxyd zeigt und fügt tropfenweise soviel Salzsäure zu, dass eine bleibende, klare Flüssigkeit entsteht. Durch wenige Stückchen chlorsaures Kali wird oxydirt und ein mit dem Glasstabe entnommener Tropfen zur Prüfung mit Ferridcyankalium verwendet. Sobald sämmtliches Eisenoxydul in Oxyd verwandelt ist, nimmt man vom Feuer und fällt von Neuem mit essigsaurem Natron. Ist nur Eisenoxydul, nunmehr Eisenoxyd, zugegen, oder Substanzen, welche durch Ammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium nicht gefällt werden, so kann man natürlich auch durch Ammoniak das Eisenoxyd abscheiden.

Beispiele:

10 Cub. Cent. einer Lösung von Eisenoxydul und Oxyd ergaben:

I. mit NaCl versetzt	0,0480 Grm. Fe_2O_3 (v. FeO)	und	0,0530 Grm. Fe_2O_3
II. » H_4NCl »	0,0480 » » »	»	0,0530 » »
III. » » »	0,0470 » » »	»	0,0530 » »

Scheidung von Eisenoxyd und Manganoxydul oder Eisenoxyd, -Oxydul und Manganoxydul.

Der complicirteste Fall kann als Richtschnur gelten und leicht auf den einfacheren übertragen werden.

Nach den obigen, bei der Fällung des Mangans angegebenen Gründen muss hier der Zusatz von Ammoniak oder Chlorammonium vermieden werden, wesshalb man statt dessen Natron und Chlornatrium gebraucht.

Zu der salzsauren Lösung setzt man ziemlich viel einer Lösung von reinem Chlornatrium, verdünnt stark, erhitzt und neutralisirt mit Natron oder kohlensaurem Natron, bis zum Entstehen eines geringen bleibenden Niederschlages, löst wieder in möglichst wenig Salzsäure auf und fällt das Eisenoxyd mit essigsaurem Natron nach dem Ent-

fernen der Flüssigkeit vom Feuer. Das Filtrat wird, wie eben besprochen, wieder erhitzt und abermals mit möglichst wenig Salzsäure versetzt, bis eine klar bleibende Flüssigkeit entstanden ist, und nun durch Zusatz von chlorsaurem Kali das Eisenoxydul vollständig in Eisenoxyd verwandelt. Durch abermaligen Zusatz von essigsaurem Natron zu der vorher bis zum Sieden erhitzten Flüssigkeit fällt nun das frühere FeO als Fe_2O_3 und das Filtrat enthält nur noch Manganoxydul. Man erhitzt das letztere wieder bis zum Kochen und fügt unter Umrühren, entfernt vom Feuer, unterchlorigsaures Natron zu, bis der dunkelbraune Niederschlag von Mangansuperoxyd sich gut abgeschieden hat und die Flüssigkeit noch sauer reagirt aber bleicht.

Beispiele:

5 Cub. Cent. einer Flüssigkeit, welche Fe_2O_3,FeO und MnO enthielt, ergaben:

	I.	II.	III.
Fe_2O_3	0,0305	0,0310	0,0305
Fe_2O_3 vom FeO	0,0240	0,0240	0,0240
Mn_3O_4	0,0145	0,0145	?

Auch bei freier Essigsäure und Zusatz von chlorsaurem Kali oxydirt sich allmählich und zuletzt vollständig das Eisenoxydul, aber der Niederschlag ist pulverig, sehr schlecht auszuwaschen und man hat schon deshalb keinen sicheren Einblick in den Verlauf der Oxydation, weil zuerst die dunkele Farbe vom essigsauren Eisenoxyd entsteht, dann bald Fällung von Fe_2O_3 und so langsam weiter schreitend.

Manganoxydul in essigsaurer Lösung mit chlorsaurem Kali gekocht, gibt keine Abscheidung von MnO_2, die Flüssigkeit bleibt überhaupt klar, würde man die salzsaure Lösung nach dem Zusatze von chlorsaurem Kali erst neutralisiren und dann wieder ansäuern, so entstünde während des kurzen Zeitraumes der Neutralisation oder bei zufälligem Vorwalten von noch so wenig Alkali sogleich MnO_2, wenn auch nur in Spuren. Bei dem hier befolgten Gange, die salzsaure Lösung nach dem Zusatze von chlorsaurem Kali noch zu erhitzen und direct in essigsaure zu verwandeln, tritt überhaupt diese Wirkung nicht ein. War das Eisenoxydul nicht ganz vollständig in Eisenoxyd verwandelt, so wird das Filtrat meistens sehr bald etwas trüb, auch braun, je nach den zufällig waltenden Verhältnissen.

Bei nicht zu starker Concentration der Lösungen und dem Innehalten der wenigen, sehr einfachen Vorsichtsmaassregeln, Vermeidung

des unnöthigen grösseren Ueberschusses an Säure und Fällen der siedend heissen Flüssigkeit nach dem Entfernen vom Feuer mit der genügenden, meist sehr geringen Menge von essigsaurem Natron, erhält man Resultate, wie sie namentlich in so kurzer Zeit nach keiner anderen bekannten Methode besser geboten werden. Die geringsten Spuren von Mangan zeichnen sich charakteristisch nach dem Zusatze von unterchlorigsaurem Natron durch dunkele Färbung aus und bilden sehr bald abfiltrirbare Flocken, das farblose Filtrat enthält keine Spur Mangan mehr. Es versteht sich von selbst, dass bei diesen Methoden alkalische Erden und phosphorsaure Verbindungen derselben zugegen sein können, ohne Gefahr der gleichzeitigen Fällung.

Zur Gasanalyse.

Von

Demselben.

Transportiren von gefüllten Gasmessröhren.

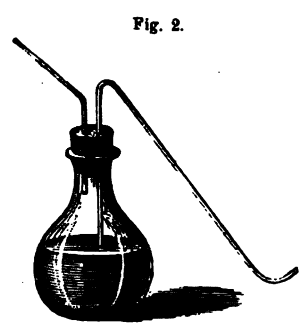
Sehr häufig wird man bei mit Quecksilber gefüllten Röhren veranlasst, dieselben mit oder ohne Gas zu transportiren, in die pneumatische Wanne, oder aus derselben in den Kropfcylinder u. s. w. Das Schliessen mit dem Finger kann öfters nicht ausgeführt werden und eben solche Uebelstände hat der Transport in einem mit Quecksilber gefüllten Schälchen. Diese Unbequemlichkeiten werden vermieden, wenn man sich ein oder einige eiserne Schälchen verfertigen lässt von circa $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Zoll Tiefe und geraden Wänden, deren offener Raum wenig breiter ist, als die betreffenden Gasröhren. An diesen Schälchen werden einander gegenüber zwei Streifen sehr dünnes, biegsames Eisenblech circa 2—3 Linien breit und annähernd von der Länge der Gasröhren mit eisernen Stiften angenietet (Fig. 1). So unter Quecksilber getaucht und die Röhre eingestellt lässt sich auch eine sehr grosse mit Quecksilber gefüllte Röhre, z. B. von 3—400 CC. Inhalt mit Leichtigkeit herausheben und transportiren. Die eisernen Bänder hält man mit einer Hand fest an der Röhre, so dass die zweite Hand ganz frei bleibt.

Fig. 1.

Einführen von Flüssigkeiten.

Man benutzt dazu die umgebogenen Pipetten oder füllt die offen umgekehrte Röhre vorher mit der Flüssigkeit; besonders lästig ist dies mit Kalilauge, wenn etwa der Schluss mit dem Finger geschehen muss oder grössere Mengen in die Röhre eingeblasen werden sollen. Für letzteren Zweck benutze ich nachstehenden Apparat (Fig. 2.) schon längere Zeit. Hat man die Flüssigkeit in die Flasche gegossen so bläst man einmal unter Quecksilber etwas von derselben heraus und lässt nun unter Quecksilber stehen bis zur Anwendung. Dann bringt man das Rohr dahin, wo es verwendet werden soll, neigt bis zum Ueberlaufen des regelmässig in der Krümmung der Röhre stehenden Quecksilbers, entfernt so alle Luft und bläst nun beliebig viel Flüssigkeit in die Glasröhre ein. Schliesst man dann die obere Röhre mit dem Finger, so kann man ohne Verlust den Apparat wieder zur Seite stellen.

Fig. 2.



Zur Bestimmung des Broms in organischen Substanzen.

Von

Dr. Richard L. Maly.

Als vor Kurzem in dieser Zeitschrift eine Mittheilung von Kraut über die „Jodbestimmung mit Hülfe von Chlorsilber" erschien, war ich eben mit der Analyse einer bromhaltigen Substanz beschäftigt, bei der mir diese schöne Methode ausser der Zusammensetzung auch noch die Constitution des Körpers erkennen liess.

Die erwähnte Substanz, die ich später an einem andern Orte beschreiben werde, ist durch Addition von Thiosinamin und einem Molekül Brom (Br_2) entstanden, also nach der Formel $€_4H_8N_2SBr_2$ zusammengesetzt. Bei der Brombestimmung mit glühendem Kalk bekommt man die ganze darin enthaltene Brommenge (57,97 Proc.) Durch Kohlenstoff und Wasserstoffbestimmungen war schon die Zusammensetzung des Körpers vollständig ermittelt, und nur noch zur Controle und der

Eleganz und Einfachheit der erwähnten Methode Kraut's wegen, suchte ich das Brom noch auf diesem Wege zu bestimmen. Eine gewogene Menge salpetersauren Silbers wurde in Chlorsilber übergeführt, das suspendirte Chlorsilber auf ein Filter gegeben, und zum übrigen die wässerige Lösung des gewogenen Thiosinamindibromürs gebracht. Aus dem Chlorsilber wurde sogleich zum Theil gelbes Bromsilber, das nach ein paar Stunden auf das erwähnte Filter gebracht, und aus dessen Gewicht mit Hülfe der bekannten Menge darin enthaltenen Silbers der Gehalt an Bromsilber berechnet wurde. Das Filtrat liess neu hinzugesetztes Chlorsilber weiss. Zwei übereinstimmende Versuche dieser Art gaben mir nur 28,60 (statt 28,9), das ist die Hälfte des ganzen in dem analysirten Körper enthaltenen Broms, nämlich ein Atom.

Es ist natürlich, dass diese Verschiedenheit in dem Verhalten der beiden zum Thiosinamin addirten Bromatome auf eine verschiedene Bedeutung in deren Stellung schliessen lässt. Das Thiosinamin wird gewöhnlich als ein secundäres Ammoniak betrachtet:

$$\left.\begin{matrix} ЄS \\ Є_3H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2,$$

allein mit dieser Auffassung lässt sich die Aufnahme von Br_2 nicht vereinigen, diese genügt nur um ein einfaches Ammoniakmolekül in ein Bromammonium überzuführen. Ich bin deshalb für den Ausdruck:

$$\left.\begin{matrix} Є''S \\ \underbrace{\overset{\prime}{N}\ (H_2Є_3H_5)} \end{matrix}\right\} N$$

worin $NH_2Є_3H_5$ ein einwerthiges Radikal vorstellt. Diese Formel, für die sich auch noch andere Gründe beibringen lassen, wird dann durch Aufnahme von Br_2 zu:

$$\left.\begin{matrix} Є\ S \\ NH_2Є_3H_5 \\ Br \end{matrix}\right\} N.\ Br,$$

und man hat darin ein Bromatom im complexen Ammonium, während das andere die Stelle einnimmt wie das Chlor im Salmiak; das letztere wird also vom Chlorsilber ausgetauscht, das erstere nicht.

Diese Art der Brom- (und Jod-) Bestimmung mag wohl noch in vielen anderen Fällen mit Vortheil anwendbar sein; sie hat für sich die Einfachheit der Ausführung, ferner wenn Brom und Jod in zweierlei Stellungen in der Verbindung sich befinden, möglicher Weise eine getrennte Bestimmung derselben und dadurch Anhaltspunkte über die

Construction der Substanz, endlich, worauf Kraut bereits hingewiesen hat, Erhaltung des vielleicht kostbaren Materials. Ja ich habe sogar im Filtrate von dem abfiltrirten Brom- und Chlorsilber eine neue Substanz gefunden, das Thiosinaminbromochlorür, das ebenso schön und leicht krystallisirt als die Dibromverbindung, und die ich im Verein mit einigen anderen Derivaten des Thiosinamins nächstens beschreiben werde.

Ich will hiermit nichts anderes erreichen, als diese einfache und elegante Art der Kraut'schen Methode der weiteren Beachtung empfehlen.

Graz, am 6. Juni 1866.

Ueber das Filtriren.

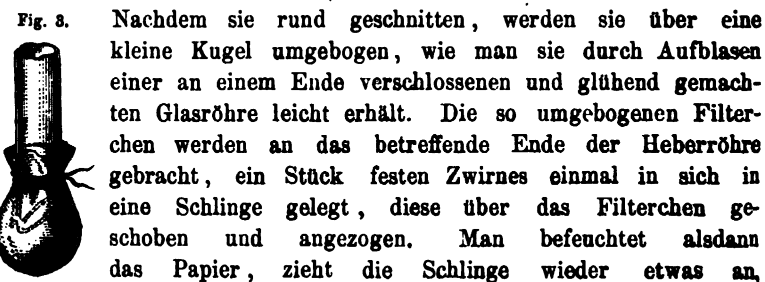
Von

v. Prittwitz, Kreisgerichtsrath a. D.

Das Filtriren in ähnlicher Weise, wie es im dritten Jahrgange dieser Zeitschrift S. 325 angegeben, wandte ich schon seit Jahren an. Ich halte es in vielen Fällen für sehr vortheilhaft, weil man sich kleiner Filter für grosse Massen Flüssigkeit bedienen kann, mögen sich diese in Flaschen oder anderen Gefässen befinden, ohne alle weitere Beihülfe durch Aufgiessen u. s. w.

Meine Filter sind runde Blättchen aus Filtrirpapier, die selbst sehr klein sein können, z. B. $^3/_4$ Zoll im Durchmesser oder kleiner.

Fig. 3.



Nachdem sie rund geschnitten, werden sie über eine kleine Kugel umgebogen, wie man sie durch Aufblasen einer an einem Ende verschlossenen und glühend gemachten Glasröhre leicht erhält. Die so umgebogenen Filterchen werden an das betreffende Ende der Heberröhre gebracht, ein Stück festen Zwirnes einmal in sich in eine Schlinge gelegt, diese über das Filterchen geschoben und angezogen. Man befeuchtet alsdann das Papier, zieht die Schlinge wieder etwas an, rückt das Filterchen so, dass zwischen dem Papier und dem Ende der Heberröhre ein Zwischenraum bleibt, was sich durch Gefühl leicht

finden lässt, zieht nun den Faden fest an und schneidet die überschüssigen Enden desselben ab. Es hat dann das Filter die in Fig. 3 abgebildete Form. Diese einfache Befestigungsart ist sicher und verschliesst den Durchgang in die Röhre vollständig ausser durch das Papier. Es ist zweckmässig, das Ende der Heberröhre schief abzuschleifen und abzurunden, weil, wenn das Filterpapier durch Aufstossen der Heberröhre auf den Boden eines Gefässes die Heberröhre verschliesst, das Filtriren verhindert wird, und durch scharfe Kanten das Papier beschädigt werden kann.

Der das Filter tragende Schenkel des Hebers ist selbstverständlich immer der kürzere. Man hängt ihn in die zu filtrirende Flüssigkeit, der längere Schenkel mündet in der zum Auffangen des Filtrates bestimmten Flasche und zwar ist er in der einen Bohrung des doppelt durchbohrten Stopfens derselben luftdicht befestigt. Die andere Bohrung enthält eine dicht unter dem Stopfen endigende, aussen im stumpfen Winkel gebogene kurze Glasröhre. Sobald man an dieser vorsichtig saugt, füllt sich der Heber mit der Flüssigkeit, welche das Filter durchdrungen hat, und die Filtration beginnt. — Soll die Flüssigkeit von einem Niederschlage getrennt werden, der sich in einem Uhrglase oder kleinen Schälchen befindet, so füllt man den Filtrirheber anfangs mit Wasser. Die innere Weite der Heberröhre braucht nur eine geringe zu sein; wählt man sie sehr eng, z. B. von $\frac{1}{2}$ Millimeter Lumen, so füllt sich der Heber nicht selten von selbst durch Haarröhrchenwirkung.

Fig. 4 stellt eine Filtration bei Luftabschluss dar. Die innere Röhre ist der Filtrirheber, durch die Theile der äusseren Röhre, welche in der Mitte durch einen Kautschukschlauch verbunden sind, gelangt die Luft aus der unteren Flasche in die obere. Um die Filtration einzuleiten, öffnet man den durch den Kautschukschlauch bewirkten Verschluss, saugt oder bläst die Flüssigkeit in die Heberröhre und verschliesst dann wieder, — oder man verdünnt durch Erwärmen die Luft in der unteren Flasche bei geöffnetem Verschlusse derselben und verschliesst

Fig. 4.



sie sodann, — oder man leitet ein Gas unter genügendem Druck i die obere Flasche, oder man erwärmt sie bei Verschluss der zweite Röhre. Ist der Hals der unteren Flasche nicht zu kurz, so kan man in der Flasche einen Glasstreifen anbringen, an welchem da Filtrat herabläuft. Der Hals der oberen Flasche sei nicht zu en damit man beim Herausheben des Filters die Glaswand nicht od wenig berührt. Bei erwärmten Flüssigkeiten, aus denen sich bei Erkalten Krystalle absetzen, verstopft sich die Heberröhre durch solch leicht, was zu berücksichtigen ist. — Die bauchige Erweiterung d offenen Endes der Heberröhre, welche in dieser Zeitschrift, Jahrg. S. 432 angegeben ist, halte ich nicht für zweckmässig, weil sich da das Filterchen von der Heberröhre nicht leicht abziehen oder en fernen lässt, was oft erforderlich wird. Nach der Beschaffenheit d Flüssigkeit und des Niederschlages kann das Filtriren rasch erfolg oder auch Tage lang währen.

Magnesiagehalt der käuflichen Barytsalze.

Briefliche Notiz

von

W. Reuling.

Zufolge einer schon vor mehreren Jahren von mir gemacht Beobachtung enthalten die meisten Barytsalze, sofern sie nicht a künstlichem schwefelsaurem Baryt, sogenanntem Permanentweiss, b reitet worden sind, nicht unbeträchtliche Mengen Bittererde. Die z Zeit im Handel vorkommenden Barytsalze enthalten wohl ohne Au nahme Bittererde. Ich glaubte, darauf im Interesse der analytisch Chemie aufmerksam machen zu müssen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber die Methoden zur Trennung von Kobalt und Nickel.

Von

Fr. Gauhe.

Die quantitative Trennung von Kobalt und Nickel ist stets der Gegenstand zahlreicher und umfassender Untersuchungen gewesen. So führt schon Pfaff *) mehrere Methoden zur Trennung dieser Metalle an und hebt das Verfahren von Phillips, der die Ausfällung des Nickels mit Hülfe von Aetzkali aus der ammoniakalischen Lösung der gemengten Oxyde bewirkt, namentlich hervor. Auch Berzelius **) gibt an, dass man am sichersten dieses Verfahren zur Trennung von Kobalt und Nickel anwende, und fügt der Methode mehrere zur Erzielung genauer Resultate erforderliche Vorsichtsmaassregeln zu. In späterer Zeit ermittelte jedoch namentlich H. Rose ***), dass das Verfahren nicht stets so gute Resultate liefere, als man früher allgemein annahm; er fand, dass man bei der Ausführung der Methode nie sicher sein könne, dass das gefällte Nickeloxydul frei, selbst von bedeutenden Mengen von Kobaltoxydul sei. Es haben sich deshalb neuerdings viele Chemiker mit diesem Gegenstand beschäftigt und haben namentlich v. Liebig, H. Rose, Fischer und Gibbs, hauptsächlich auf dem verschiedenen Verhalten fussend, welches Kobalt und Nickel gegenüber der Einwirkung oxydirender Agentien zeigen, neue Methoden zur Trennung der beiden Metalle vorgeschlagen.

Bei der grossen Zahl von Kobalt und Nickelbestimmungen, die bei der Analyse von Nickelerzen und Nickelhüttenproducten im hiesigen chemischen Laboratorium auszuführen waren, ergab sich häufig Gelegenheit zur Prüfung der neueren, zur Trennung dieser beiden Me-

*) Dessen Handbuch der analytischen Chemie 2 p. 441 ff.

**) Dessen Lehrbuch der Chemie X. p. 138.

***) Dessen ausführl. Handbuch der analytischen Chemie 1851 II. p. 160 und 161.

talle empfohlenen Methoden, und fielen wiederholt die grossen Differenzen in den Resultaten auf, die bei Anwendung verschiedener Methoden erhalten wurden. Die constantesten und übereinstimmendsten Resultate lieferte stets die Fischer'sche Methode, weshalb sie auch bei gültigen Analysen allein angewandt wurde.

Es war diese auffallende Erscheinung Aufforderung genug, diese Methoden näher zu studiren und führte ich deshalb — der Aufforderung des Herrn Prof. Fresenius entsprechend — eine Reihe von Trennungsversuchen nach den verschiedenen Methoden, mit gewogenen Mengen der chemisch reinen Metalle aus, deren Resultate ich im Folgenden mittheile.

I. Die Methode von N. W. Fischer. *)

Dieses Verfahren gründet sich bekanntlich auf die Einwirkung einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali auf Kobaltlösungen bei Gegenwart freier Essigsäure. Das Kobalt scheidet sich hierbei, nach längerer Zeit vollständig, in Gestalt der gelben Doppelverbindung des salpetrigsauren Kobaltoxyds mit salpetrigsaurem Kali ab, während alles Nickel, wenigstens bei Abwesenheit alkalischer Erden **), in Lösung bleibt. Stromeyer ***), Genth und Gibbs†), sowie H. Rose††) haben sich später mit diesem Verfahren beschäftigt und verschiedene Modificationen zugefügt.

Auch ich habe gelegentlich einer Arbeit über die Bestimmungsformen des Kobalts und Nickels bestätigt gefunden †††), dass die Ausfällung des Kobalts aus seinen Lösungen mit Hülfe salpetrigsauren Kalis eine vollständige ist, sowie dass die von H. Rose vorgeschlagene Modification des Verfahrens, Wiederlösen der gelben Verbindung in Salzsäure und Fällen der gekochten Lösung mit Kalilauge, die genauesten Resultate liefert.

Es blieb mir daher nur übrig zu untersuchen, ob die Ausfällung des Kobalts bei Gegenwart eines grossen Nickelüberschusses eine

---

*) Pogg. Annal. 72, 477.
**) Vergl. Erdmann, diese Zeitschrift 3, 161.
***) Annal. der Chem. und Pharm. 96, 218.
†) Ebendaselbst, 104, 309
††) Dessen Handbuch der analyt. Chem. Leipzig 1865, II., p. 128.
†††) Diese Zeitschrift 4, p. 53.

vollständige sei, und ob ferner bei Anwendung von relativ viel Kobalt und wenig Nickel alles Nickel in Lösung bleibe.

Ich stellte deshalb zwei Versuche an:

1) 0,1059 Grm. Kobalt und 0,0108 Grm. Nickel in concentrirter salzsaurer Lösung wurden mit salpetrigsaurem Kali, wie üblich gefällt, der Niederschlag mit einer 10procentigen Lösung von essigsaurem Kali, der man etwas salpetrigsaures Kali zugesetzt hatte, ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, mit Kalilauge gefällt und als metallisches Kobalt bestimmt. Das Filtrat wurde mit überschüssiger Salzsäure gekocht, mit Kalilauge gefällt, der Niederschlag wieder in Salzsäure gelöst, mit Ammon, Sckwefelammonium und Essigsäure gefällt, filtrirt, das Schwefelnickel geröstet, in Königswasser gelöst und das Nickel aus dieser Lösung schliesslich mit Kalilauge als Oxydul abgeschieden. Man erhielt:

	Angewandt:	Gefunden:
Kobalt	0,1059	0,1061
Nickel	0,0108	0,0103.

Diese umständliche Behandlungsweise des Nickelniederschlages ist, wenn man irgend genaue Resultate erhalten will, unbedingt erforderlich, sowohl wegen der Anwesenheit der beträchtlichen Mengen von Alkalisalzen, die ein vollständiges Auswaschen des Nickels fast unmöglich machen, als auch der geringen Mengen von Kieselsäure und Thonerde wegen, die von der Lösung aus den Glasgefässen bei der langwierigen Operation stets aufgenommen werden.

2) 0,1111 Grm. Nickel und 0,0106 Grm. Kobalt wurden wie in 1) behandelt:

	Angewandt:	Gefunden:
Kobalt	0,0106	0,0110

Das Nickel wurde in diesem Versuche nicht bestimmt.

Es ist somit aus den obigen Versuchen ersichtlich, dass die Ausfällung des Kobalts auch bei Gegenwart eines grossen Nickelüberschusses vollständig erfolgt, sowie dass ein grosser Kobaltüberschuss die Bestimmung kleiner Nickelmengen in keiner Weise alterirt.

II. v. Liebig's Methode.

In den Annal. der Chem. und Pharm. B. 65, S. 244 veröffentlichte v. Liebig eine neue Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel, darauf beruhend, dass in einer schwach sauren Kobaltlösung, wenn sie mit überschüssigem Cyankalium gekocht wird, alles Kobalt unter

Wasserstoffentwickelung in Kobaltidcyankalium übergeführt wird, während das entstandene Cyannickel-Cyankalium keine Veränderung erleidet. Die Ausscheidung des Nickels aus der so veränderten Lösung wird durch Kochen mit in Wasser aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd bewirkt, welches auf die Kobaltidcyanverbindung ohne Einwirkung ist. Das Filtrat, welches dann alles Kobalt enthält, wird mit Essigsäure erwärmt und mit Kupfervitriol zersetzt; es scheidet sich alles Kobalt als Kobaltidcyankupfer aus. Der erhaltene Niederschlag wird nach v. Liebig entweder mit Kalilauge gekocht, und aus der restirenden Kupferoxydmenge das Kobalt unter Zugrundelegung der Formel des Kobaltidcyankupfers $Cu_3, Co_2Cy_6 + 7\,HO$ berechnet, oder er wird geglüht, in Salzsäure gelöst, das Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt und aus dem Filtrat das Kobalt durch Kochen mit Kalilauge abgeschieden. Wöhler *) empfiehlt das Ausfällen des Kobalts aus der mit Quecksilberoxyd gekochten Lösung durch Neutralisiren mit Salpetersäure und Zusatz einer möglichst neutralen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu bewirken. Den Niederschlag von Kobaltidcyanquecksilber braucht man nur bei Luftzutritt zu glühen, um ihn in schwarzes Kobaltoxyd überzuführen. v. Liebig **) gibt später an, dass man aus der mit Cyankalium gekochten Lösung das Nickel auch durch Einleiten von Chlor unter Zusatz von Aetznatron oder Kalilauge als Hyperoxyd ausfällen könne, das Kobaltidcyankalium erleide dabei keinerlei Veränderung.

Ich wiederholte zunächst den v. Liebig'schen Versuch, indem ich abgewogene Mengen von Cyannickelcyankalium und Kobaltidcyankalium nach der erst angegebenen Methode zu trennen suchte.

Es wurden 0,5352 Grm. Cyannickelcyankalium ($NiCy,KaCy + aq$) entsprechend 0,1218 Grm. Nickel ($Ni = 29{,}5$), und 0,4902 Grm. Kobaltidcyankalium (Ka_3, Co_2Cy_6) entsprechend 0,0870 Grm. Kobalt ($Co = 29{,}5$), in etwa 200 CC. Wasser gelöst und das erhitzte Gemisch durch Kochen mit Quecksilberoxyd ***) zersetzt. Der erhaltene Niederschlag lieferte, erst bei Luftzutritt, dann im Wasserstoffstrom geglüht, 0,1242 Grm. Nickel. Das Filtrat wurde nach dem Uebersättigen mit Essigsäure mit überschüssiger Kupfervitriollösung einige Zeit gekocht, filtrirt und ausgewaschen. Den Niederschlag zersetzte

*) Annal. der Chem. und Pharm. 70, p. 256.

**) Annal. der Chem. und Pharm. 87, p. 128.

***) Das angewandte Quecksilberoxyd hinterliess beim Glühen nicht die geringste Spur irgend eines metallischen Rückstandes.

ich durch Abdampfen mit concentrirter, reiner Schwefelsäure (welche Operation sehr leicht auszuführen ist und eine vollständige Zersetzung des Niederschlags bewirkt) nahm den Rückstand mit Wasser auf, fällte erst das Kupfer mit Schwefelwasserstoff, und sodann aus dem gekochten Filtrat das Kobaltoxydul durch Kalilauge. Erhalten wurden 0,1714 Grm. im Wasserstoffstrom geglühtes Kupfersulfür, entsprechend 0,0849 Grm. Kobalt, und ferner 0,0839 Grm. aus Kobaltoxydul durch Glühen im Wasserstoffstrom erhaltenes Kobalt. Es wurden somit:

	Angewandt:	Gefunden:
Nickel	0,1218	0,1242
Kobalt	0,0870	0,0849, aus dem Kupfersulfür berechnet 0,0839, direct gewogen.

Das Resultat war somit das nämliche wie das von v. Liebig angeführte, es wurde eine befriedigende Trennung von Kobalt und Nickel erzielt.

Ich will hier indess gleich bemerken, dass aus den mit Quecksilberoxyd gefällten 0,1242 Grm. Nickel durch Auflösen in Königswasser und Fällen mit salpetrigsaurem Kali etc. noch 0,0018 Grm. Kobalt abgeschieden und an ihrem Verhalten in der Boraxperle aufs Deutlichste erkannt wurden.

Ferner bemerkte ich, wie auch schon H. Rose beobachtete, dass das von dem Quecksilberoxydniederschlage ablaufende Filtrat sich sofort trübte und beim Erkalten eine geringe Menge eines gelblich weissen Niederschlages absetzte. Dieselbe Erscheinung beobachtete ich bei allen folgenden Versuchen. Liess ich das Filtrat in ein erwärmtes Kochfläschchen laufen, so bildete sich die Trübung erst nach einigem Stehen. H. Rose gibt an, diese Trübung bestehe aus der schwer löslichen Doppelverbindung von Quecksilbercyanid mit Quecksilberoxyd. Ich habe indessen gefunden, dass der Niederschlag ausserdem eine geringe, in der Boraxperle deutlich nachweisbare Menge Kobalt enthält, wie ich denn auch beim Kochen reinen Kobaltidcyankaliums mit Quecksilberoxyd ein Filtrat erhielt, das, wenn auch in geringerem Maasse, nach kurzem Stehen eine weissliche Trübung absetzte.

Es wurden nämlich 0,4 Grm. Kobaltidcyankalium *) in etwa

*) Das angewandte Kobaltidcyankalium bestand aus schönen, kaum gelblich gefärbten Krystallen, zeigte mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt nicht den geringsten Blausäuregeruch, und seine wässerige Lösung färbte sich nach

200 CC. Wasser gelöst und mit Quecksilberoxyd gekocht. Der Niederschlag lieferte, geglüht, in Salzsäure gelöst und mit Kalilauge gefällt, 0,0008 Grm. Kobalt, deutlich erkennbar an seinem Verhalten in der Boraxperle. Das Filtrat trübte sich nach kurzer Zeit. Die geringe Trübung wurde abfiltrirt, gut mit kaltem Wasser abgewaschen und sammt dem Filterchen in einem Kochfläschchen mit Salzsäure und etwas chlorsaurem Kali gekocht, filtrirt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der geringe schwärzliche Niederschlag wurde vom Filterchen abgespritzt; er löste sich nicht beim Kochen mit Salpetersäure, wohl aber in Königswasser. Die Königswasserlösung gab mit Zinnchlorür deutliche Calomelabscheidung. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag wurde mit Ammon, Schwefelammonium und etwas Essigsäure versetzt und die geringe Menge sich abscheidenden schwärzlichen Schwefels auf einem kleinen Filterchen gesammelt. Das eingeäscherte Filterchen zeigte in der Boraxperle deutliche Kobaltreaction.

Der Versuch wurde mit 0,4 Grm. Kobaltidcyankalium nach Zusatz von 0,6 Grm. Cyankalium wiederholt. Quecksilberoxyd fällte aus der Lösung 0,0010 Grm. Kobalt. Das Filtrat trübte sich beim Stehen etwas stärker als im vorigen Versuch; die Trübung hatte eine gelblichere Farbe.

Es ist somit wohl mehr als wahrscheinlich, dass der beim Quecksilberoxydniederschlag constant beobachtete geringe Kobaltgehalt von einer im Wasser sehr schwer löslichen Kobaltverbindung (wahrscheinlich wohl Kobaltidcyanquecksilber) herrührt, die sich beim Kochen des Kobaltidcyankaliums mit Quecksilberoxyd bildet, sich grösstentheils dem Quecksilberoxyd beigesellt, aber spurenweise in der kochenden Flüssigkeit gelöst bleibt und in Gemeinschaft mit etwa gebildetem Quecksilbercyanid - Quecksilberoxyd die Trübung des Filtrats veranlasst.

Die hierdurch verursachte Differenz in den Resultaten, welche man nach der angegebenen Methode erhält, ist jedoch so gering, dass — wäre sie der einzige Fehler der v. Liebig'schen Methode — man bei ihrer Anwendung wohl durchweg befriedigt sein würde.

Ich stellte daher einen weiteren Trennungsversuch an.

---

dem Kochen mit verdünnter Salzsäure auf Zusatz von Ammon und einem Tropfen Schwefelammonium nicht im mindesten braun; es enthielt alles Kobalt als Kobaltidcyankalium und keine sonstige durch Quecksilberoxyd zersetzbare Kobaltverbindung.

0,1324 Grm. Kobalt und 0,1524 Grm. Nickel in salzsaurer Lösung wurden mit Cyankaliumlösung im Ueberschuss versetzt, die Lösung mit etwa 200 CC. Wasser verdünnt und eine Stunde lang gekocht, dann mit aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd gefällt. Der Niederschlag wog, erst bei Luftzutritt, dann im Wasserstoffstrom geglüht, 0,1760 Grm. Salpetrigsaures Kali schied daraus noch 0,0210 Grm. Kobalt ab. Das Filtrat wurde nach Wöhler's Vorschrift mit Salpetersäure neutralisirt und mit einer fast neutralen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt; der Niederschlag, der ausser Kobaltidcyanquecksilber alles in der Lösung vorhanden gewesene Chlor als Quecksilberchlorür enthielt, wurde auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Es verflüchtigte sich mit den Quecksilberdämpfen indess ein Theil des Kobalts als Chlorkobalt, die Wände des Tiegels mit einem krystallinischen Anflug überziehend. Der Rückstand lieferte, in Salzsäure gelöst und mit Kalilauge gefällt, nur 0,0762 Grm. Kobalt, statt der 0,1114 Grm., welche hier noch hätten erhalten werden müssen. Es hatten sich somit 0,0352 Grm. mit den Quecksilberdämpfen verflüchtigt.

Der Versuch wurde wiederholt:

0,1324 Grm. Kobalt und 0,1524 Grm. Nickel lieferten, wie im vorigen Versuch behandelt, mit dem Quecksilberoxyd gefälltes Nickel und Kobalt 0,1678 Grm.; Kobalt wurden in diesem Niederschlag 0,0148 Grm. gefunden. Das in der vom Quecksilberoxydniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit enthaltene Kobalt wurde hier nicht bestimmt. Das Resultat der Versuche war somit folgendes:

I. Versuch.

	Angewandt:	Gefunden:
Kobalt	0,1324	0,0762
Nickel	0,1524	0,1760 *)

II. Versuch.

	Angewandt:	Gefunden:
Nickel	0,1524	0,1678 **)

Die Ursache des Misslingens dieser Trennungsversuche lag wohl zuverlässig an der unvollständigen Umwandlung des Cyankobaltcyankaliums in Kobaltidcyankalium; die noch als Cyankobaltcyankalium

*) Darin wurden 0,0210 Grm. Kobalt gefunden.

**) Darin wurden 0,0148 Grm. Kobalt gefunden.

vorhandene Kobaltmenge wurde offenbar durch Kochen mit Quecksilberoxyd zersetzt und gesellte sich dem Niederschlage bei.

Zur Prüfung, ob eine völlige Umwandlung des Kobalts in Kobaltidcyankalium auf diesem Wege überhaupt erreicht werden könne, wurden 4 mal je 0,1059 Grm. Kobalt in salzsaurer Lösung mit Cyankaliumlösung im Ueberschuss versetzt und mit etwa 200 CC. Wasser verdünnt; I. wurde $^1/_2$ Stunde, II. wurde eine Stunde, III. wurde 2 Stunden und IV. 4 Stunden lang unter Ersatz des verdunstenden Wassers gekocht. Nach dem Kochen wurden sämmtliche Lösungen mit aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd gefällt, und das im Niederschlage vorhandene Kobalt durch Glühen, Lösen des Rückstandes in Salzsäure, Fällen mit salpetrigsaurem Kali und Bestimmen des Kobalts in diesem Niederschlage durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Kalilauge ermittelt.

Folgende Kobaltmengen wurden beim Quecksilberoxyd gefunden:

Bei	I.	0,0059 Grm.
»	II.	0,0161 »
»	III.	0,0084 »
»	IV.	0,0088 »

Es gelang mir somit eine völlige Umwandlung des Cyankobaltcyankaliums in Kobaltidcyankalium bei keinem einzigen Versuche.

Ich verliess daher diese Methode und wandte mich zu der später von v. Liebig *) vorgeschlagenen Modification, nach welcher man aus der mit überschüssigem Cyankalium gekochten und erkalteten Lösung das Nickel durch Einleiten von Chlor unter Zusatz von Kali- oder Natronlauge als Hyperoxyd fällt.

Zunächst wurden einige Vorversuche angestellt.

1) 0,1 Grm. Nickel in salzsaurer Lösung wurden mit überschüssigem Cyankalium nach dem Verdünnen 1$^1/_2$ Stunden gekocht und in die erkaltete Lösung Chlor unter Zusatz von Natronlauge eingeleitet; nach kurzer Zeit schied sich eine beträchtliche Menge schwarzen Nickelhyperoxydes aus.

2) 0,1 Grm. Kobalt wurden wie in (1) angegeben, behandelt; die Lösung blieb vollkommen klar.

3) Eine wässerige Lösung von Kobaltidcyankalium lieferte dasselbe Resultat wie Versuch 2.

Ich führte nun nach dieser Methode 3 Trennungsversuche aus:

*) Annal. der Chem. und Pharm. 87, 128

1) 0,1524 Grm. Nickel und 0,1324 Grm. Kobalt in salzsaurer Lösung wurden mit überschüssigem Cyankalium und etwa 200 CC. Wasser 1½ Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde etwa eine Stunde lang Chlor unter jeweiligem Zusatz von Natronlauge eingeleitet, so dass die Flüssigkeit schliesslich noch stark alkalisch reagirte. Nach kurzem Stehen wurde filtrirt, erst mit kaltem, dann mit heissem Wasser ausgewaschen, der Niederschlag getrocknet, im Wasserstoffstrom geglüht und gewogen. Man erhielt 0,1640 Grm. Das Metall reagirte jedoch, mit heissem Wasser befeuchtet, sehr stark alkalisch. Es wurde deshalb zunächst mehrmals mit kochendem Wasser gewaschen, wieder im Wasserstoffstrom geglüht und gewogen. Es wog jetzt 0,1595 Grm. Man löste es daher nochmals in Salzsäure und fällte die Lösung mit Kalilauge; man erhielt jetzt 0,1536 Grm. Nickel statt der angewandten 0,1524 Grm. Die salzsaure Lösung dieses Niederschlages gab mit salpetrigsaurem Kali zwar deutliche Kobaltreaction; die Menge des sich abscheidenden Niederschlags war indessen zu gering, als dass man eine quantitative Bestimmung desselben hätte ausführen können. Dieselbe geringe Kobaltreaction beobachtete ich auch bei dem in den folgenden Versuchen erhaltenen Nickel.

Die vom Nickelhyperoxyd abfiltrirte Lösung hätte ich jetzt nach dem Kochen mit Salzsäure, Zufügen von Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und Ansäuern mit Essigsäure mit Kupfervitriol fällen können; ich zog es jedoch der grossen Menge der in der Lösung vorhandenen Salze wegen vor, die Lösung zunächst zur Zerstörung der chlorsauren und unterchlorigsauren Salze mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne zu verdampfen. Den Rückstand nahm ich mit wenig Wasser auf und verdampfte diese Lösung unter Zusatz überschüssiger concentrirter Schwefelsäure in einer geräumigen Platinschale bis nur noch wenig Schwefelsäure entwich, nahm nach dem Erkalten die schön rosenrothe Schmelze mit Wasser auf und fällte die Lösung nach Zusatz von Ammon mit Schwefelammonium und Essigsäure. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, geröstet und das darin enthaltene Kobalt durch Lösen in Königswasser und Fällen mit Kalilauge bestimmt. Erhalten wurden 0,1318 Grm. Kobalt statt 0,1324 Grm.

2) 0,1059 Grm. Kobalt und 0,0108 Grm. Nickel wurden wie in (1) behandelt; erhalten wurden 0,1061 Grm. Kobalt und 0,0103 Grm. Nickel.

3) 0,1122 Grm. Nickel und 0,0106 Grm. Kobalt wurden ferner

wie in (1) behandelt; erhalten wurden 0,1125 Grm. Nickel u 0,0103 Grm. Kobalt.

Das Resultat der Versuche war also folgendes:

Versuch I.

	Angewandt:	Gefunden:
Kobalt	0,1324	0,1318
Nickel	0,1524	0,1536

Versuch II.

	Angewandt:	Gefunden:
Kobalt	0,1059	0,1061
Nickel	0,0108	0,0103

Versuch III.

	Angewandt:	Gefunden:
Kobalt	0,0106	0,0103
Nickel	0,1122	0,1125

Das Resultat der Versuche war somit ein durchaus befriedigen

Es lag die Vermuthung nahe, dass durch Einleiten von Chlor eine Cyankobaltcyankaliumlösung diese Verbindung in Kobaltidcy kalium umgewandelt würde, ähnlich wie Ferrocyankalium unter die Umständen in Ferridcyankalium übergeht. Es wurden deshalb e 0,1 Grm. Kobalt in salzsaurer Lösung nach dem Zufügen von Cy kalium, ohne vorher zu kochen, wie in den vorigen Versuchen Chlor behandelt; die Lösung blieb vollkommen klar, gab nach d Kochen mit Salzsäure auf Zusatz überschüssiger Natronlauge nicht geringsten Niederschlag, während diese alkalische Flüssigkeit nach d Ansäuern mit Essigsäure mit Kupfervitriol eine starke Fällung v Kobaltidcyankupfer abschied.

Es musste somit eine Trennung der beiden Metalle nach die letzten Behandlungsweise möglich sein.

0,1524 Grm. Nickel und 0,1324 Grm. Kobalt wurden desh mit Cyankalium im Ueberschuss versetzt und ohne vorheriges Kochen d in den Versuchen 1—3 beschriebenen Behandlungsweise unterworf Erhalten wurden 0,1541 Grm. Nickel und 0,1308 Grm. Kobalt.

Es wurden somit:

	Angewandt:	Gefunden:
Kobalt	0,1324	0,1308
Nickel	0,1524	0,1541

Auch auf diesem Wege hatte somit eine vollkommen befriedige Trennung stattgefunden.

Die Resultate der mit Hülfe der v. Liebig'schen Methode ausgeführten Trennungsversuche lassen sich nun wohl in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Die Umwandlung des Cyankobaltcyankaliums in Kobaltidcyankalium erfolgt durch Kochen mit überschüssiger Cyankaliumlösung nur unvollständig.

2) Die Trennung des Cyannickelcyankaliums von Kobaltidcyankalium mit Hülfe von Quecksilberoxyd gibt befriedigende Resultate; sie gelingt nahezu vollständig.

3) Die hierauf gegründete v. Liebig'sche Methode ist daher bei der Trennung dieser beiden Verbindungen mit Vortheil anwendbar; nicht aber bei der Trennung anderer Kobalt- und Nickelverbindungen.

4) Die völlige Umwandlung des Cyankobaltcyankaliums in Kobaltidcyankalium gelingt leicht durch Einleiten von Chlor in die alkalische Flüssigkeit.

5) Die auf diesen Process gegründete v. Liebig'sche Methode gibt sehr gute Resultate; die Trennung ist eine so vollständige, dass salpetrigsaures Kali in dem gefällten Nickelhyperoxyd nur unwägbare Spuren von Kobalt anzeigt.

6) Das durch Chlor gefällte Nickelhyperoxyd kann nicht direct geglüht und gewogen werden; es hält eine nicht unbeträchtliche Alkalimenge hartnäckig zurück, die sich durch Auswaschen des im Wasserstoffstrom reducirten Niederschlags nur unvollständig entfernen lässt.

7) Bei der Ausführung dieser letzteren v. Liebig'schen Methode führt man zweckmässig, wie diess auch v. Liebig vorschreibt, den grössten Theil des Cyankobaltcyankaliums durch Kochen mit überschüssiger Cyankaliumlösung in Kobaltidcyankalium über, und bewirkt die Umwandlung der letzten Reste der unzersetzten Cyankaliumverbindung, gleichzeitig mit der Ausfällung des Nickels, durch Einleiten von Chlor in die alkalische Lösung.

8) Die Wöhler'sche Modification des v. Liebig'schen Verfahrens lässt sich nur bei Abwesenheit von Chlorverbindungen anwenden, da sonst ein Theil des Kobalts sich mit den Quecksilberverbindungen verflüchtigt.

III. Die Methode von H. Rose *).

H. Rose schlug zur Trennung von Kobalt und Nickel vor, die verdünnte Lösung der beiden Metalle mit Chlor zu sättigen und durch Zusatz überschüssigen kohlensauren Baryts das Kobalt als Hyperoxyd abzuscheiden. Er bemerkt dazu: **) „Man erhält nach dieser Methode sehr genaue Resultate. Nur wenn man das gefällte Kobaltsuperoxyd zu früh filtrirt, eine oder einige Stunden nach der Fällung, erhält man mehr Nickel und weniger Kobaltoxyd, weil das Superoxyd des Kobalts sehr langsam durch kohlensaure Baryterde gefällt wird." Er modificirt jedoch später diese Methode und führt in Betreff der zur vollständigen Ausfällung des Kobaltsuperoxyps erforderlichen Zeitdauer an ***): „Man lässt das Ganze einige Stunden, aber nicht länger stehen und filtrirt es;" auch bemerkt er, dass sich in dem nach dieser Methode erhaltenen Nickel mittelst salpetrigsauren Kalis noch geringe Kobaltmengen nachweisen liessen:

Bei dieser Lage der Sache hielt ich es für zweckmässig, einen Versuch nach jeder der beiden Vorschriften auszuführen.

1) Die salzsaure Lösung von 0,1134 Grm. Kobalt und 0,1416 Grm. Nickel wurde nach Rose's Angaben mit Wasser verdünnt, mit Chlor gesättigt und sodann reiner, gefällter kohlensaurer Baryt im Ueberschuss zugefügt. Das Kobaltsuperoxyd schied sich unter perpetuirlicher Gasentwickelung als ein feines schwarzes Pulver ab. Nach 18stündigem Stehen wurde filtrirt, der auf dem Filter befindliche Niederschlag in Salzsäure gelöst, mit Ammon, Schwefelammonium und Essigsäure gefällt, das Schwefelkobalt geröstet, in Königswasser gelöst und die Lösung mit Kalilauge gefällt; ich erhielt 0,1260 Grm. Kobalt und 0,1304 Grm. Nickel. Das Nickel zeigte, in Königswasser gelöst, mit salpetrigsaurem Kali sehr geringe Kobaltreaction.

2) 0,1324 Grm. Kobalt und 0,1524 Grm. Nickel in salzsaurer Lösung wurden wie in (1) behandelt, mit dem Unterschied, dass man schon nach 4stündigem Stehen filtrirte; man erhielt 0,1146 Grm. Kobalt und 0,1720 Grm. Nickel. Salpetrigsaures Kali schied aus dem in Königswasser gelösten Nickel noch 0,0180 Grm. Kobalt ab.

Die beiden Versuche gaben somit folgendes Resultat:

---

*) Pogg. Annal. 71, 545.

**) Ausführl. Handbuch der analytischen Chemie von H. Rose II. p. 165. Braunschweig 1851.

***) Handbuch d. analyt. Chemie von H. Rose 6. Aufl. II., p. 143.

Versuch I.

	Angewandt:	Gefunden:
Kobalt	0,1134	0,1260
Nickel	0,1416	0,1304

Versuch II.

	Angewandt:	Gefunden:
Kobalt	0,1324	0,1146
Nickel	0,1524	0,1720

Es waren demnach beim ersten Versuch 0,0126 Grm. Nickel mit dem Kobalt niedergefallen, obgleich die völlige Ausfällung des Kobalts noch nicht erfolgt war. Beim zweiten Versuch hatte die Einwirkung des kohlensauren Baryts offenbar nicht lange genug gedauert, es waren noch 0,0180 Grm. Kobalt in Lösung geblieben. Die Schwierigkeit bei der Ausführung dieser Methode besteht daher darin, den richtigen Zeitpunkt zu erkennen, bei dem die möglichst vollständige Trennung vorgegangen ist; wartet man diesen Punkt nicht ab, so ist die Ausfällung des Kobalts unvollständig, überschreitet man ihn, so gesellt sich dem Kobaltsuperoxyd ein Theil des vorhandenen Nickels bei. Da man aber kein genaues Kriterium kennt, welches diesen Zeitpunkt sicher zu treffen gestattet, so hängt die Genauigkeit der erhaltenen Resultate mehr oder weniger vom Zufall ab. Es ist indess nicht unwahrscheinlich, dass man durch fortwährendes Arbeiten mit dieser Methode eine Uebung erlangt, die diesen Punkt mit annähernder Genauigkeit zu bestimmen ermöglicht.

IV. Die Methode von Gibbs.

Die von Gibbs vorgeschlagene und von H. Rose *) weiter ausgebildete Methode beruht auf der Einwirkung von Bleisuperoxyd auf eine neutrale wässrige Lösung der Sulfate von Kobalt und Nickel. Kocht man nämlich diese Lösung mit einem Ueberschuss des Fällungsmittels, so scheidet sich alles Kobalt aus, während das Nickel in Lösung bleibt. Nach der Trennung der beiden Metalle vom überschüssigen Blei werden diese wie üblich bestimmt.

Um die Einwirkung des Bleisuperoxyds auf Kobalt- und Nickellösungen näher kennen zu lernen, stellte ich zunächst einige Vorversuche an.

*) Pogg. Annal. 110, 413.

1) Eine saure schwefelsaure Auflösung von Kobalt- und Nickeloxydul wurde mit überschüssigem Bleihyperoxyd 2 Stunden lang gekocht. Die klare Flüssigkeit war noch stark roth gefärbt.

2) 0,1154 Grm. Kobalt und 0,1416 Grm. Nickel in saurer schwefelsaurer Lösung wurden erst mit Bleihyperoxyd, dann mit Bleioxyd im Ueberschuss versetzt und eine halbe Stunde gekocht; die erhaltene schwach grüne Lösung wurde filtrirt, mit Schwefelwasserstoff gefällt und in der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit das Nickel durch Fällen mit Kalilauge bestimmt; man erhielt nur 0,0256 Grm. Nickel statt 0,1416 Grm.

3) Eine neutrale wässrige Lösung der Sulfate von Kobalt und Nickel wurde mit überschüssigem Bleisuperoxyd eine Stunde lang gekocht. Die erhaltene Lösung war stark grün gefärbt.

Es geht somit aus diesen Versuchen hervor, dass die Flüssigkeit, in der die Trennung vorgenommen werden soll, neutral sein muss, dass man diese neutrale Reaction nicht durch Zusatz von Bleioxyd herstellen darf, sondern aus der Lösung durch Abdampfen die überschüssige Säure zu entfernen hat.

Es wurden daher 0,1134 Grm. Kobalt und 0,1416 Grm. Nickel in salzsaurer Lösung, durch Abdampfen mit überschüssiger Schwefelsäure und vorsichtiges Glühen in neutrale Sulfate verwandelt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die erhaltene Lösung mit überschüssigem Bleihyperoxyd eine Stunde lang gekocht. Aus der filtrirten Flüssigkeit wurden die geringen Mengen gelösten Blei's, nachdem man etwas mehr Schwefelsäure zugesetzt hatte, durch Schwefelwasserstoff entfernt, und in der vom Blei befreiten Flüssigkeit das Nickel durch Fällen mit Kalilauge bestimmt. Erhalten wurden 0,1365 Grm. Nickel. Das Metall zeigte, in Salzsäure gelöst mit salpetrigsaurem Kali geringe Kobaltreaction. Den Bleihyperoxydniederschlag kochte man nach Rose's Vorschrift mit Salzsäure und Alkohol, filtrirte, fällte mit Schwefelwasserstoff und verfuhr dann wie bei der Bestimmung des Nickels. Man erhielt 0,1203 Grm. Kobalt.

Das Resultat war somit folgendes:

	Angewandt:	Gefunden:
Kobalt	0,1134	0,1203
Nickel	0,1416	0,1365

Diese Methode gestattet daher zwar keine absolute Trennung von Kobalt und Nickel. gibt aber immerhin annähernde Resultate.

Es sei mir schliesslich gestattet, noch einige Bemerkungen über die zweckmässigste Art der Bestimmung und Trennung der beiden Metalle beizufügen.

Zur Isolirung von Kobalt und Nickel aus Erzen und Hüttenproducten verfährt man am geeignetsten nach der vortrefflichen von Fresenius *) angegebenen Methode, und wägt die Metalle zusammen nach der Reduction im Wasserstoffstrom. Hierdurch wird das ganze Verfahren sehr vereinfacht, da man mit vollkommener Genauigkeit eines der beiden Metalle aus der Differenz bestimmen kann. Zu ihrer genauen Trennung kann man jetzt zwei Methoden anwenden, entweder die Fischer'sche oder die modificirte v. Liebig'sche. Es ergänzen sich aber diese beiden Methoden vortrefflich; denn durch salpetrigsaures Kali kann man sehr kleine Mengen Kobalt, durch Einleiten von Chlor in die alkalische Cyankaliumlösung der beiden Metalle aber, sehr kleine Mengen Nickel mit grosser Einfachheit und Genauigkeit bestimmen. Man wird daher am besten, wenn es sich um die Trennung geringer Mengen von Kobalt von relativ beträchtlichen Nickelmengen handelt, stets die Methode von Fischer anwenden, sich des v. Liebig'schen Verfahrens aber immer da bedienen, wo man geringe Mengen Nickel aus der Lösung der beiden Metalle abscheiden will. Welches von beiden Metallen vorwaltet, erkennt man leicht aus der Farbe, welche die Lösung der gemengten Oxyde besitzt.

Chemisches Laboratorium zu Wiesbaden, März 1866.

Ueber das Verhalten von Natronkalk, Kalilauge, Kalihydrat und Kalibimsstein gegen kohlensäurehaltige Luft.

Von

R. Fresenius.

Während man sich früher zur Absorption der Kohlensäure bei der Elementaranalyse organischer Substanzen nur der Kalilauge bediente, sind in neuerer Zeit zum Ersatz derselben oder zur Vervoll-

*) Vergl. Fresenius, Anleitung zur quant. Anal., 5. Aufl., p. 799.

ständigung ihrer Wirkung eine Reihe anderer Absorptionsmittel in Vorschlag und Gebrauch gekommen, so namentlich das gekörnte Kalihydrat zur Füllung des dem Kaliapparat vorzulegenden kleinen Röhrchens, welches seine Wirkung vervollständigen und abgedunstetes Wasser zurückhalten soll, — so Natronkalk, zuerst vorgeschlagen und warm empfohlen von G. J. Mulder *) — so Kalibimsstein, in Vorschlag und Anwendung gebracht von Ullgren **).

Es schien mir nicht ohne Wichtigkeit, diese verschiedenen Absorptionsmittel, von denen wir einen so häufigen und mannigfachen Gebrauch machen, bezüglich der Raschheit und Vollständigkeit ihrer Wirkung genauer kennen zu lernen. Zu dem Ende stellte ich die folgenden vergleichenden Versuche an, wobei ich nicht reine Kohlensäure, sondern ein Gemenge von 1 Vol. derselben mit 2 Vol. atmosphärischer Luft anwandte. Die Umstände, unter welchen die Absorptionsmittel auf die Kohlensäure wirkten, wurden hierdurch denen ähnlicher, unter welchen diese in der Regel bei analytischen Arbeiten dienen sollen; denn bei solchen handelt es sich ja meist auch darum, die Kohlensäure einem Gasgemenge zu entziehen, welches neben der absorbirbaren Kohlensäure einen Ueberschuss unabsorbirbarer Gase enthält.

Das in einem Gasometer enthaltene Gemenge von Luft und Kohlensäure wurde zunächst durch eine concentrirte Schwefelsäure enthaltende Waschflasche, dann durch 2 Chlorcalciumröhren geleitet. Das so getrocknete Gas gelangte alsdann in den das Absorptionsmittel enthaltenden Apparat, passirte darauf klares, in einer kleinen Waschflasche enthaltenes Barytwasser und gelangte endlich durch ein Natronkalk enthaltendes Schutzrohr ins Freie.

1. Versuche mit Natronkalk.

Derselbe war gekörnt, von Pulver durch Absieben befreit. Er befand sich in einem U-förmigen Rohre von 1,2 Centimeter lichter Weite; die Länge der Natronkalkschicht betrug 19 Centimeter.

Selbst bei dem schnellsten Strom, der bei gänzlichem Oeffnen des Gasometerhahnes hervorgebracht werden konnte, trübte sich das Baryt-

*) Scheik. Verhandelingen en Onderz. 1859. Deel II., 212; diese Zeitschrift 1, p. 3.

**) Annal. d. Chem. und Pharm. 124, 59; diese Zeitschrift 2, 430.

wasser erst, nachdem 1500 CC. des Gasgemenges den Apparat passirt hatten, und das Natronkalkrohr bis fast an das Ende heiss geworden war. — Bei einem zweiten Versuch wurde das Gasgemenge in langsamem Strome durch die Apparate geleitet. In diesem Falle trat die Trübung des Barytwassers erst ein, nachdem 3 Liter Gas durchgeleitet waren.

2. Versuche mit Kalilauge von 1,27 spec. Gewicht (wie man sie von jeher bei der Elementaranalyse organischer Substanzen verwandt hat.)

Die Kalilauge befand sich in einem in gewöhnlicher Weise gefüllten Liebig'schen Kaliapparat. — Beim schnellen Durchleiten des Gasgemenges trübte sich das Barytwasser sofort. Bei mässig schnellem Durchleiten ging etwas, aber nur wenig Kohlensäure durch den Kaliapparat. — Bei langsamem Durchleiten, d. h. als der Gasstrom nur etwa in der Geschwindigkeit passirte, welche man ihm bei richtig geleiteten Elementaranalysen organischer Substanzen zu geben pflegt, trübte sich das Barytwasser nicht, und selbst nachdem drei Liter des Gasgemenges durchgeleitet waren, erwies es sich noch als klar.

3. Versuche mit gekörntem Kalihydrat.

Das Kalihydrat war in kleine Stückchen zerschlagen; es befand sich in einer U-förmigen Röhre von 1,2 Centimeter lichter Weite, die Länge der Schicht betrug 25 Centimeter.

Bei schnellem Durchleiten des Gasgemenges trübte sich das Barytwasser sofort. Bei mässig schnellem Durchleiten dagegen blieb es klar; als zwei Liter durchgeleitet waren, erwies es sich noch immer klar, das Kalihydrat war aber feucht geworden und verstopfte das Rohr.

4. Versuche mit Kalibimsstein.

Der Kalibimsstein war nach Ullgren's Vorschrift bereitet worden. Dieselbe besteht darin, dass man Kalihydrat in 3—4 Theilen Wasser auflöst, die Lösung in einem eisernen Gefäss erwärmt und unter fortwährendem Erwärmen (etwas über 100° C.) so viel zu kleinen Körnern gestossenen Bimsstein einrührt, dass das Ganze eine beinahe trockene Masse bildet. Man füllt dieselbe noch heiss in ein Glas mit einge-

schliffenem Stopfen und schüttelt sie darin um, bis sie so weit erkaltet ist, dass die Körner nicht mehr aneinander kleben bleiben. Der Kalibimsstein befand sich in einer U-förmigen Röhre von 1,2 Centimeter Durchmesser; die Länge der Schicht betrug 25 Centimeter.

Selbst bei sehr schnellem Gasstrome trübte sich das Barytwasser erst, nachdem etwa 1000° CC. des Gasgemenges hindurchgeleitet waren und die Röhre bis fast zum Ende heiss geworden war.

Vergleicht man auf Grund dieser Resultate das Verhalten der genannten Körper gegen Kohlensäure, so erkennt man klar, welche Vorzüge und Nachtheile jedes Absorptionsmittel hat, unter welchen Verhältnissen man zweckmässig das eine oder das andere anwenden und in welcher Weise man unter besonderen Verhältnissen zwei derselben combiniren kann. Ich fasse diese Schlüsse kurz in folgenden Sätzen zusammen:

a. Kalilauge hat den Vorzug leichtester Herstellung. Sie nimmt sehr viel Kohlensäure auf, kann solche aber einem Gasgemenge nur bei langsamem Gasstrome vollständig entziehen.

b. Natronkalk entzieht einem Gasgemenge auch bei sehr raschem Strome die Kohlensäure vollständig und ist daher ein treffliches Absorptionsmittel. Handelt es sich um die Aufsaugung mässiger Kohlensäuremengen, so genügt es dem Zwecke allein, soll dagegen sehr viel Kohlensäure absorbirt werden, so wendet man es zweckmässig in Verbindung mit der leicht zu beschaffenden Kalilauge an, und zwar in der Art, dass das Gasgemenge erst letztere, dann das Natronkalkrohr passirt.

c. Kalibimsstein theilt mit dem Natronkalk den Vorzug, dass er auch bei raschem Strome die Kohlensäure vollständig aufnimmt, und kann daher wie dieser allein oder in Verbindung mit Kalilauge angewandt werden. Er steht aber dem Natronkalk darin nach, dass er bei gleichem Volumen weniger Kohlensäure aufsaugt als dieser. Bei dem Natronkalk verdient ferner hervorgehoben zu werden, dass er seiner vollkommen trocknen Beschaffenheit halber leicht und gut aufbewahrt werden kann, während auf der andern Seite die leichte und schnelle Darstellung des Kalibimssteins nicht selten willkommen sein wird. Da bei rascher Absorption Erhitzung eintritt, so muss bei Kalibimssteinröhren ebenso wie bei den Natronkalkröhren, wenn es sich um Wägung der aufgenommenen Kohlensäure handelt, durch eine Chlorcalciumschicht das abdunstende Wasser im Rohre zurückgehalten werden.

d. Gekörntes Kalihydrat hält bei raschem Gasstrom die Kohlensäure nicht vollständig zurück und steht daher in dieser Hinsicht dem Natronkalk und Kalibimsstein effectiv nach. Bei langsamerem Kohlensäurestrom lässt es zwar den Zweck erreichen und nimmt auch viel Kohlensäure auf, der Umstand aber, dass es dabei feucht wird und die Röhren unter Umständen verstopft, macht es weniger empfehlenswerth.

Ueber die Anwendung der Dialyse zur Auffindung giftiger Alkaloide.

Briefliche Mittheilung

von

Alph. Cossa,

Prof. der Chemie an der landwirthsch. Lehranstalt zu Pavia.

O. Rèveil hat der Academie der Wissenschaften in Paris eine Untersuchung mitgetheilt über die Anwendung der Dialyse zur Auffindung giftiger Substanzen.*) Unter den Schlüssen, zu welchen der Verf. gelangt, findet sich auch der folgende:

„Die Alkaloide kann man aus dem Dialysat mit einer Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium fällen, und war die Flüssigkeit farblos, so kann der entstandene Niederschlag direct zur Prüfung der darin enthaltenen Alkaloide benutzt werden.“

Ich halte mich für berechtigt, darauf aufmerksam zu machen, dass ich schon im Juli 1863 in der Gazzetta medica di Lombardia, und zwar in dem auf gerichtliche Medicin bezüglichen Supplement eine in Gemeinschaft mit Dr. Carpené ausgeführte Arbeit über einige charakteristische Reactionen der giftigen Alkaloide veröffentlicht habe, in welcher ich auf Grund von Versuchen nachwies, dass das Jodkalium-Quecksilberjodid ein sehr empfindliches Reagens für Alkaloide ist und sich nicht allein eignet, um die Gegenwart giftiger Alkaloide in verdächtigen Substanzen nachzuweisen, nachdem man zuvor die Colloidsubstanzen nach Graham's Methode durch Dialyse entfernt hat, — sondern auch nützliche Dienste leistet, um die Natur des

*) Compt. rend. LX., p. 453, diese Zeitschr. 4, 266.

Alkaloids zu erkennen, indem sich die verschiedenen Niederschläge durch ihre Farbe, ihre Krystallisation und ihr Verhalten zu Lösungsmitteln von einander unterscheiden.

Ich gebe mich darum der Hoffnung hin, dass mir in Betreff dieses Gegenstandes die Priorität zugestanden werden wird. *)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

A. Forster.

Neue Methode zur quantitativen Analyse verschiedener Legirungen von Renault **). Werden zwei Voltaische Säulen an ihren ungleichnamigen Polen miteinander verbunden, so hat der galvanische Strom an allen Punkten der Kette gleiche Stärke, und die Menge der Elektricität, welche durch die Auflösung eines Metalles geliefert wird, ist bedingt durch die Menge des elektronegativen Elementes, die sich in der Säule mit dem Metalle verbindet. Kennt man nun die chemische Formel der Verbindung, welche sich bei der Elektrolyse der mit dem Metalle in Berührung befindlichen Flüssigkeit gebildet hat (es ist die Kenntniss der Formel nöthig, da 1 Aequivalent Metalloid sich mit 1 oder 2 Aequivalenten Metall zu verbinden, und dieselbe Elektricitätsmenge zu liefern im Stande ist), so kann man aus der Menge des gelösten Metalles die Menge der entwickelten Elektricität oder umgekehrt aus der

---

*) Ich glaube hierzu bemerken zu müssen, dass dieses Zugeständniss sich nur auf die Anwendung des Kaliumquecksilberjodids auf bei gerichtlichen Untersuchungen erhaltene Dialysate beziehen kann, denn der Gebrauch des genannten Reagens zur Auffindung und Charakteristik der Alkaloide rührt von v. Planta her. Die Einwirkung desselben ist später auch von de Vrij und Delffs studirt worden. R. F.

**) Compt. rend. T. 60, p. 489.

erzeugten Elektricitätsmenge die Quantität des in Auflösung gegangenen Metalles berechnen.

Auf diese Voraussetzungen hat der Verf. eine neue Methode quantitativer Analyse von Legirungen gegründet, welche Interesse genug besitzt, um im Folgenden kurz beschrieben zu werden.

Renault taucht einen gut amalgamirten und von anhängendem Quecksilber sorgfältig gereinigten, massiven Zinkcylinder mit Hülfe einer beweglichen Platinklemme mehr oder weniger in die im porösen Thongefässe eines kleinen Grove'schen Elementes befindliche Salzlösung; das Thongefäss steht in einer mit 2 Vol. Wasser verdünnten Salzsäure, und als positiver Pol dient ein in der Säure stehender Platincylinder. Es sei beispielsweise eine Silbermünze, also eine Silberkupferlegirung, zu analysiren. Zu diesem Zwecke füllt man das Thongefäss eines zweiten Grove'schen Elementes mit Salpetersäure von 40° Baumé, welche mit ihrem fünffachen Volumen Wasser verdünnt worden und zur Auflösung der Legirung bestimmt ist. Das Thongefäss stellt man in reine Salpetersäure und in diese taucht ein Platinblech ein. Die Legirung bildet so den negativen Pol dieses Elementes, welches mit dem vorhin beschriebenen ersten Elemente an den ungleichnamigen Polen verbunden wird.

Durch Versuche hat sich der Verf. überzeugt, dass die durch die Legirung entwickelte Elektricitätsmenge der durch die Auflösung des Zinks in derselben Zeit erzeugten gleich ist. Da im ersten Elemente salpetersaures Kupferoxyd und salpetersaures Silberoxyd, Salze, welche auf 1 Aeq. aufgelösten Metalls 1 Aeq. Elektricität liefern, sich bilden, so erhält man die Gleichung

$$y = \frac{p^1 . 0,030534 - p . 0,00925}{0,0221}$$

hierin bedeutet

p^1 die Gewichtsmenge des Zinks,

p das Gewicht der der Analyse unterworfenen Legirung,

0,030534, — 0,00925 und 0,03146 sind die Mengen der durch die Auflösung von 0,001 *) Grm. Zink, Silber und Kupfer gelieferten Elektricität,

y die Gewichtsmenge des in der Legirung enthaltenen Kupfers.

Es seien nun bei drei Versuchen die folgenden Zahlen erhalten worden:

*) Die Zahl 8,001, welche das Original enthält und die in viele Auszüge übergegangen ist, beruht offenbar auf einem Druckfehler.

I.

Menge des aufgelösten Zinks.	Menge der angewandten Legirung.
0,945 Grm.	2,233 Grm.
0,286 »	0,674 »
0,423 »	0,998 »

Führen wir diese Werthe in die obige Gleichung ein, so erhalten wir

$$y = \frac{(0,945 \;.\; 0,030534) \;.\; (2,233 \;.\; 0,00925)}{0,0221}$$

$$y = \frac{0,028854630 - 0,02065525}{0,0221}$$

$$y = \frac{0,00819938}{0,0221} = 0,3710$$

In 2,233 Grm. angewandter Legirung sind also 0,3710 Grm. Kupfer oder in 1000 Theilen Legirung 166,1 Theil Kupfer, was einem Feingehalte von 833,9 entspricht. Rechnet man die beiden andern Versuche aus, so findet man einen Feingehalt von 833,0 und 833,6.

II.

Menge des aufgelösten Zinks.	Menge der angewandten Legirung.
0,339 Grm.	0,900 Grm.
0,278 »	0,741 »
0,222 »	0,590 »

Feingehalt = 898, — 900, — 899.

Man sieht, dass die so erhaltenen Resultate genügend sind; einen besondern Werth hat die Methode dadurch, dass für jedes Metall nur zwei Wägungen erforderlich sind, und die Ausführung der ganzen Analyse nur einen Zeitaufwand von wenigen Minuten bedingt. Die gesammelten Flüssigkeiten, welche die Metalle in Auflösung enthalten, können überdiess leicht gesammelt und nach den üblichen Methoden weiter untersucht werden.

Befestigt man Metalle an den negativen Pol eines galvanischen Elementes, so lösen sich dieselben mit Leichtigkeit in Flüssigkeiten, welche sonst keine Wirkung auf sie zeigen, so kann man zur Lösung von Gold, Salzsäure und viele Chloride als Lösungsmittel verwenden, wenn auch von letzteren nicht alle ein günstiges Resultat liefern.

Es soll nun noch die Analyse eines Messings angeführt werden, welche nach dieser Methode ausgeführt wurde. Zur Lösung des Messings wurde in der Thonzelle (einem Pfeifenkopfe) ein Gemisch von

schwefelsaurem Ammoniak und Aetzammoniak angewendet, während sich ausserhalb der Zelle Salpetersäure befand. In diesem Falle bildet sich ein Kupferoxydulsalz und es liefert daher das Kupfer auf 1 Aeq. aufgelöstes Metall nur ½ Aeq. Elektricität. Die für diesen Fall anzuwendende Formel ist daher

$$x = \frac{(p-p^1)\ 0{,}030534}{0{,}014804}$$

worin

p die Gewichtsmenge der aufgelösten Legirung,
p^1 diejenige des in Lösung gegangenen Zinks,
0,030534 die Quantität der durch 0,001 Grm. Zink, und 0,01573 die Menge der durch 0,001 Grm. Kupfer gelieferten Elektricität

bedeutet.

Aufgelöstes Messing.	Aufgelöstes Zink.
0,403 Grm.	0,280 Grm.

Hieraus berechnet sich 63,5 Proc. Kupfer und 36,5 Proc. Zink als Zusammensetzung des analysirten Messings.

Bei der Analyse einer Aluminiumbronze benutzte R. als Lösungsmittel Salzsäure von 20° Baumé, welche mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt, und in welcher salpetersaures Kali aufgelöst worden war. Das salpetersaure Kali bewirkte, dass sich das gebildete Kupferchlorür (Cu_2Cl) in Flocken abschied, so dass die Oberfläche des Metalles nach dem Abtrocknen ganz blank erschien.

Aluminiumbronze.	Aufgelöstes Zink.
0,724 Grm.	0,596 Grm.

woraus sich 899,2 Theile Kupfer in 1000 Theilen der Bronze berechnen.

Der Verfasser stellt die Veröffentlichung mehrerer mit Kupferzinn- und Zinnantimonlegirungen erhaltener Resultate in nahe Aussicht.

Ueber quantitative Analysen in Wasser und Säuren unlöslicher Substanzen von Bloxam*). Bekanntlich werden in Säuren unlösliche Substanzen zum Behufe der Analyse durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen; diese Methode hat gewisse Nachtheile: so muss man sich immer erst überzeugen, dass die auf-

*) Chem. News 1865. Nr. 303.

zuschliessende Substanz keine leicht schmelzbaren Metalle enthält, da man sonst die Platintiegel zerstören würde, — die Anwendung von Porzellantiegeln bedingt ein Glühen auf dem Gasgebläse, und ausserdem wird in vielen Fällen die Glasur derselben angegriffen und Kieselsäure sowie Thonerde aufgenommen. Bloxam umgeht diese Uebelstände, indem er in der Masse selbst die zum Schmelzen nöthige Temperatur erzeugt. Diess wird erreicht durch Mischen der Substanz mit Holzkohle und Salpeter in richtigem Verhältnisse, da die so gebildete Mischung mit einem Schwefelholz entzündet, eine vollständige Schmelzung in wenigen Secunden erreichen lässt. Es kann die Schmelzung in einem dünnen, jedoch gleichdicken Porcellanschälchen vorgenommen werden, ohne dass die Glasur desselben angegriffen wird; auch kann man sich mit Vortheil eines blanken eisernen Schälchens bedienen. Am zweckmässigsten ist die Holzkohle der Pulvermühlen, weil diese sehr wenig Asche zurücklässt. Als sicherste Deflagrationsmischung empfiehlt der Verf. ein Gemenge aus einem Theil Kohle und sechs Theilen Salpeter, welche man sich beim Gebrauch ex tempore bereitet. Die erzielte Schmelze zeichnet sich durch Porosität und Leichtlöslichkeit vor der gewöhnlichen aus. Um rasch zu arbeiten, nimmt B. z. B. 5 Gran Substanz, 10 Gran kohlensaures Natron und 70 Gran Deflagrationsmischung. Das Ganze wird in ein blankes eisernes Gefäss gebracht, entzündet und liefert in 3 Secunden eine vollkommene, leicht ablösbare Schmelze, aus welcher kochendes Wasser in 2—3 Minuten alles Lösliche auszieht. Der in Wasser unlösliche Rückstand, welcher meist noch eine geringe Menge unverbrannter Kohle (nach dem Auswaschen durch Glühen zu zerstören) und zuweilen auch noch etwas in Säuren unlösliche unzersetzte Substanz enthält, wird wie gewöhnlich untersucht. Der Verfasser erklärt, dass die einzige diesem Deflagrationsmittel widerstehende Substanz Chromeisenerz sei. Quarzsand, welcher zweimal mit kohlensaurem Natron geschmolzen werden musste; um vollkommen gelöst zu werden, kann durch einmalige Behandlung mit Kohle und Salpeter vollständig zersetzt werden; Pfeifenerde schmilzt vollständig; Flussspath wird gänzlich zersetzt, ebenso Schwerspath (für die Darstellung löslicher Barytsalze von Wichtigkeit!), Flintglas wird so vollkommen zersetzt, dass sich metallisches Blei in Kügelchen absetzt. Feldspath wurde nicht so heftig angegriffen, doch liessen sich reichliche Mengen Kieselsäure und Thonerde in der salzsauren Lösung nachweisen; Zinnstein wird nach dieser Methode löslicher: Chlorsilber wird vollständig zersetzt, ebenso Bleisulfate unter Abscheidung von viel metallischem Blei.

Handelt es sich nicht um den Nachweis von schwefelsauren Salzen, so ersetzt man mit bestem Erfolg die genannte Mischung mit Salpeter und Schiesspulver. Ein Gemenge von 1 Theil unlöslicher Substanz mit 4 Theilen kohlensaurem Natron und 10 Theilen fein gepulvertem Schiesspulver wirkt sehr energisch.

Abgeändertes Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Flüssigkeiten von John Newlands *). Man giesst eine beliebige Quantität der Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bestimmt werden soll, in ein kleines, leichtes Glasfläschchen mit eingeriebenem Glasstopfen, ohne jedoch dasselbe ganz anzufüllen. Nachdem man das Fläschchen sammt Inhalt gewogen hat, entnimmt man aus demselben,. mit Hülfe einer kleinen Pipette, ein bestimmtes Volum und wägt wieder. Man findet so das absolute Gewicht des die Pipette füllenden Volums der Flüssigkeit. Andererseits wiederholt man diesen Versuch mit reinem destillirtem Wasser und findet dabei das absolute Gewicht des gleichen Volums Wasser. Man hat jetzt nur nöthig, das Gewicht der Flüssigkeit durch das Gewicht des gleichen Volums Wasser zu dividiren, um das specifische Gewicht der Flüssigkeit zu erhalten.

Um mittelst dieses, im Princip untadelhaften, Verfahrens genaue Resultate zu erzielen, ist es nothwendig, einige kleine Vorsichtsmaassregeln zu beobachten, die in Folgendem kurz angeführt werden sollen.

1. Die im Handel vorkommenden Pipetten sind nicht geeignet, und bereitet man sich eine brauchbare einfach aus einem Stück Glasröhre, welche man nicht zu eng wählt, damit der Inhalt der anzufertigenden Pipette doch mindestens 50 Gran wiege. Das untere Ende derselben zieht man zu einer feinen Röhre aus und macht auch den oberen Theil so eng als möglich, um genauer sehen zu können, wenn die Marke erreicht ist. Die Marke kann man durch Aufschmelzen eines Stückchen gefärbten Glases herstellen.

2. Beim Füllen der Pipette sei man besorgt, die Flüssigkeit nicht weit über die Marke hinauf zu saugen, da sonst beim Herablassen derselben eine geringe Menge durch Adhäsion an der Innenseite der Glasröhre hängen bleiben und folglich das Gewicht des Pipetteninhalts vermehren würde; bei Flüssigkeiten von sehr verschiedenem spec. Gew. könnten hierdurch merkliche Differenzen entstehen. Das untere Ende der Pipette darf aus demselben Grunde nicht tief in die Flüssig-

*) Chem. News, vol. XIII., p. 50.

keit eintauchen. Die Resultate, welche Newlands bei Anwendung einer Pipette von dem eben beschriebenen Inhalte erreichte, stimmten sehr genau mit denjenigen überein, die man nach dem gewöhnlichen Verfahren mit einem Tausendgran-Fläschchen erhielt.

Dieses abgeänderte Verfahren bedingt, wie man sieht, unter allen Umständen die doppelte Anzahl Wägungen, wie das gewöhnliche Verfahren mit dem Piknometer; trotzdem dürfte es sich durch manche Vorzüge doch in vielen Fällen empfehlen. Soll z. B. das specifische Gewicht einer Flüssigkeit bestimmt werden, von der nur eine geringe, auch die kleinsten im Handel vorkommenden Piknometer nicht füllende Quantität zu Gebote steht, so kann man sich je nach Umständen Pipetten von der verschiedensten Grösse herstellen, und bleibt auf diese Weise immer in der Lage, auch das spec. Gewicht einer, nur in sehr geringer Menge vorhandenen Flüssigkeit bestimmen zu können.

Ueber die Ursache der allmählichen Gewichtsabnahme der Platintiegel beim Glühen. Die bekannte Thatsache, dass Platintiegel bei fortgesetztem Glühen allmählich leichter werden, führt Wittstein*) auf einen Gehalt des Platins an Osmium zurück, da es demselben gelungen ist, bei wiederholten Scheidungen von Gemengen und Legirungen edler Metalle, welche aus den bei Anfertigung künstlicher Gebisse abgefallenen Feilspänen oder aus Bruchstücken alter Gebisse bestanden, einen nicht unbedeutenden Gehalt des verarbeiteten Platins an Osmium zu constatiren **). Den Grund, wesshalb die Gewichtsabnahme der Platintiegel immer nur eine sehr unbedeutende ist, findet der Verf. in dem Umstande, dass das Osmium schon unter den Händen der Fabrikanten durch wiederholtes Ausglühen, wenigstens zum Theil entwichen sein muss, und in der compacten Beschaffenheit des Metalls, dessen Osmium blos an der Oberfläche d. h. wo es dem oxydirenden Einfluss der Luft unterliegt, entweichen kann.

Hieraus erklärt sich auch das allmähliche Spröde- und Brüchigwerden der Platintiegel, indem durch das allmähliche Entweichen des Osmiums der Zusammenhang der kleinsten Theilchen des Platins gelockert und unterbrochen wird.

---

*) Vierteljahresschrift f. pr. Pharm., Bd. XV., p. 14.

**) In Betreff der von W. dabei befolgten Methode muss auf die Originalabhandlung a. a. O. verwiesen werden.

Platinplattirte Schalen für chemische Laboratorien von Sy und Wagner in Berlin *). Herr Dr. Stahlschmidt legte in der im Mai 1865 abgehaltenen Versammlung des Vereins für Gewerbfleiss in Preussen eine Kupferschale, welche im Innern mit Platin plattirt war, aus der Fabrik von Sy und Wagner vor. Die genannte Fabrik hatte sich schon lange mit diesem Gegenstande beschäftigt ohne jedoch genügende Resultate zu erlangen. Beim Abdampfen und Stehenlassen von Säuren in solchen Schalen hatte sich stets, in Folge der porösen Beschaffenheit der Platindecke, Kupfer aufgelöst und so wurde sehr rasch der Zusammenhang zwischen beiden Metallen vollkommen aufgehoben. Diess trat besonders ein, wenn unter gleichen oder ähnlichen Verhältnissen zugleich eine höhere Temperatur angewendet wurde. Die Lösung dieses Problemes ist der Fabrik endlich nach mühevollen und kostspieligen Versuchen geglückt, wie die von Herrn Dr. Stahlschmidt vorgelegte Schale beweist. In diesen neuen Schalen kann man die verschiedensten Säuren in beliebiger Concentration Wochen lang aufbewahren, ohne dass eine Spur Kupfer gelöst wird; man kann die Säuren im Wasserbade wie über freiem Feuer in denselben erhitzen, sogar concentrirte Schwefelsäure darin abdampfen ohne dass durch die hohe Temperatur (vorzüglich im letzten Falle) der Zusammenhang zwischen dem Kupfer und Platin sich lockert und Kupfer von den Säuren aufgelöst wird. Der Preis solcher Schalen ist etwa $^1/_6$ des Preises der massiven Platinschalen und kann durch Dünnerarbeiten der Platinschichte noch billiger gestellt werden. Bisher werden nur einfache Schalen für chemische Laboratorien hergestellt, doch dabei die Hoffnung ausgesprochen, dass es wohl in kurzer Zeit gelingen wird, auch grössere Gegenstände, wie Abdampfkessel für die Schwefelsäurefabrikation, anfertigen zu können.

Ueber Schwefelwasserstoffgasentwicklung. Die nur allzubekannten Uebelstände, welche die jetzt allgemein übliche Anwendung des Schwefeleisens zur Herstellung des Schwefelwasserstoffs begleiten, haben Reinsch **) veranlasst, Versuche über die Anwendung einer anderen Schwefelverbindung zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs anzustellen. Als Resultat seiner in dieser Hinsicht gemachten Erfahrungen empfiehlt der Verf. nun das Schwefelcalcium als ein leicht

*) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, 1865, p. 90.

**) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. XXV. p. 27.

darzustellendes, billiges und vollkommen reines Schwefelwasserstoffgas lieferndes Material. Zur Darstellung des Schwefelcalciums macht R. von der Eigenschaft des Gypses durch Kohle zu Schwefelcalcium reducirbar zu sein, Gebrauch, indem er gewöhnlichen, ungebrannten, gemahlenen Gyps mit 1/4 seines Gewichtes gebranntem Gyps und dem dritten Theil Steinkohlenpulver vermischt, und mit der nöthigen Menge Wassers zu einem steifen Brei anrührt, aus welchem 4″ lange, 2″ breite und 1 1/2″ dicke Stücke geformt, mit Steinkohlenpulver bestreut und getrocknet werden. Die getrockneten Stückchen werden in einem gut ziehenden Windofen zwei Stunden lang, zwischen Coaks geschichtet, in starkem Glühen erhalten. Man erhält nach dem Erkalten leichte Stücke, aussen mit einer dünnen Rinde von Calciumoxysulfid umgeben, welche im Innern aus reinem pfirsischblüthrothem Calciumsulfid bestehen. Man zerbricht in nussgrosse Stücke, welche sogleich in gut schliessende Gläser gebracht werden. Zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff bringt man diese Stücke in das Entwicklungsgefäss, übergiesst dieselben mit Wasser und setzt hierauf Salzsäure in kleinen Portionen hinzu. Hierbei erhält man das Gas sehr gleichmässig und in ganz reinem Zustande.

L. C. Leroir *) ist der Meinung, dass alle constanten Apparate zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs nach kurzem Gebrauche schlechte Wirkung geben und findet den Grund dieser Erscheinung in der Krystallisation, der Diffusion des Gases durch die Flüssigkeit nach der Luft oder dem wiederholten Zurücktreten der meist gesättigten Säure. Bei Anwendung des gebräuchlichen Schwefeleisens bedeckt sich dasselbe bei intermittirendem Arbeiten des Apparates mit einer Art in Schwefelsäure unlöslichen Oxydsalzes, dessen Bildung dann die Entwicklung hemmt. Tritt dieser Fall ein, so räth der Verf. das mit Wasser abgespülte Schwefeleisen in feuchtem Zustande mit concentrirter Kali- oder Natronlauge zu behandeln; hierauf gibt dasselbe wieder eine regelmässige Entwicklung. Nach L. kann man auch eine zuweilen vorkommende Art passives Schwefeleisen durch Behandlung mit concentrirter Kalilauge wieder brauchbar machen.

Darstellung der Lackmustinctur zu Titrirversuchen nach Berthelot und A. de Fleurieu **). Zu einer concentrirten, wässerigen

*) Journ. f. prakt. Chem. 94. 3.
**) Ann. chim. phys. [4] 5. 189.

Lackmustinctur setzt man verdünnte, reine Schwefelsäure bis zur entschieden sauren Reaction, entfernt die Kohlensäure durch Aufkochen und neutralisirt die Schwefelsäure durch, bis zur alkalischen Reaction, zugesetztes, Barytwasser. Man bekommt so einen kleinen Ueberschuss von Baryt in die Flüssigkeit, welcher durch Einleiten einiger Blasen Kohlensäure entfernt wird; es wird nun noch einmal aufgekocht und dann abfiltrirt. Schliesslich vermischt man die fertige Lösung noch mit $^1/_{10}$ ihres Volums an Alkohol und erhält auf diese Weise eine sehr lange haltbare Tinctur.

Darstellung von salpetrigsaurem Kali. Warrington *) mischt 7 Theile salpetersaures Kali mit einem Theil Stärkemehl und trägt die Mischung nach und nach in kleinen Antheilen in einen zum Rothglühen erhitzten eisernen Tiegel. Sobald die Masse weiss geworden ist, lässt man erkalten. — Nach einem von mir angestellten Versuche lieferte diese Vorschrift ein an kohlensaurem Kali reiches, an salpetrigsaurem Kali verhältnissmässig armes Präparat.

Gemisch von rauchender Salpetersäure mit Nordhäuser Schwefelsäure nach Dietzenbächer **). Ein Gemisch dieser Flüssigkeiten zu gleichen Raumtheilen ist eines der kräftigsten Oxydationsmittel; erhitzt man dasselbe zum Sieden, so liefert es eine reichliche Entwicklung von reinem Sauerstoffgas. Es ist im Stande bei gewöhnlicher Temperatur Arsen in wenigen Augenblicken zu arseniger Säure zu oxydiren; werden Kohle, Russ oder Phosphor mit diesem Gemisch in Berührung gebracht, so entzünden sie sich augenblicklich — ein Versuch, welcher besonders beim Phosphor nicht ohne Gefahr ist —; selbst rother Phosphor wird theilweise in phosphorige Säure übergeführt und entzündet sich unter Entwicklung dichter salpetriger Dämpfe.

Baumwolle wird in einigen Secunden zu, in Aether und Alkohol unlöslichem, Pyroxylin verwandelt; taucht die Baumwolle nicht vollständig ein, so entzündet sich dieselbe und verbrennt unter Entwicklung rother Dämpfe.

Anders verhält sich das Gemisch zu leicht oxydirbaren Metallen. Zink, welches von concentrirter Salpetersäure sehr heftig angegriffen wird, kann man Tage lang in dem Gemisch liegen lassen, ohne dass eine Einwirkung erfolgte, selbst beim Kochen mit der sauren Flüssigkeit

---

*) Journ. de Pharm. et de Chim. Févr. 1866. p. 147.

**) Compt. rend. T. 60. p. 1022.

bleibt es ganz unverändert. Kupfer, Zinn, Eisen verhalten sich ähnlich; letzteres wird dabei nicht passiv.

Cyanin, das empfindlichste Reagens auf Säuren und alkalische Basen. Schönbein *) hat gefunden, dass die alkoholische Lösung des blauen Farbstoffes, welcher vor einigen Jahren in der Fabrik von Müller in Basel im Grossen dargestellt und unter dem Namen Cyanin in den Handel gebracht wurde, die Eigenschaft besitzt, durch die geringsten Mengen freier Säure entfärbt zu werden. Da dieses Cyanin nun ein ganz ausserordentlich grosses Färbevermögen besitzt, so kann man mit Hülfe seiner alkoholischen Lösung noch so geringe Spuren freier Säure im Wasser nachweisen, dass dieselben durch kein anderes Reagens mehr angezeigt werden.

Das Cyanin, welches durch Behandeln der Verbindungen von Leukolin ($C_{18}H_7N$) oder Lepidin ($C_{20}H_9N$) und Jodamyl mit Natronlauge erhalten wird, besitzt nach Nadler und Merz die Formel $C_{56}H_{35}N_2J$. Aus dem Handel ist dieser Farbstoff seiner Unbeständigkeit wegen wieder verschwunden.

Die blaue Farbe der Cyaninlösung wird nicht nur durch die starken Säuren, sondern auch durch die schwächsten, wie z. B. Kohlen-, Bor-, arsenige, Gallus-, Benzoësäure u. s. w. entfärbt.

Ausgekochtes, destillirtes Wasser, welches man vollkommen von der Luft abschliesst, behält durch Cyanin noch deutlich gebläut seine Farbe; aber wenige Blasen Lungenluft, welche man mit Hülfe einer Glasröhre durch das Wasser hindurchbläst, genügen, durch die Wirkung der darin enthaltenen Kohlensäure die blaue Farbe aufzuheben. Durch längeres Einblasen ausgeathmeter Luft, oder durch Einführen reiner Kohlensäure lässt sich schon merklich tief gebläutes Cyaninwasser völlig entfärben.

Eine durch Säuren entfärbte Cyaninlösung wird durch Zusatz von Alkalien wieder gebläut.

Diese Reaction ist so empfindlich, dass alles Wasser, welches mit der atmosphärischen Luft nur kurze Zeit in Berührung gewesen ist, die Eigenschaft besitzt, noch einige Cyaninlösung zu entbläuen; selbst das ganz frisch destillirte Wasser muss man daher noch einmal aufkochen, damit es zugefügte Cyaninlösung nicht entbläue. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass man mit Hülfe des Cyanins im Stande

*) Journ. f. prakt. Chem. 95, p. 449.

ist, im Wasser noch Kohlensäuremengen nachzuweisen, welche weder durch Kalk noch durch Barytwasser mehr angezeigt werden.

Wie schon vorhin angeführt, wird die entfärbte Cyaninlösung durch Alkalien wieder gebläut und ist daher eine solche entfärbte Cyaninlösung ein ausserordlich empfindliches Reagens auf freie Basen.

Wasser, welches nur ein Milliontel kaustisches Kali enthält, färbt sich in kurzer Zeit durch Zusatz einer, durch eine Spur Schwefelsäure entfärbter Cyaninlösung sehr deutlich violett. Das Thalliumoxydul verhält sich wie ein Alkali. Wasser, in welchem weder durch Jodkalium, noch durch irgend ein anderes Reagens die Gegenwart dieses Körpers nachgewiesen werden kann, wird durch einige Tropfen der entfärbten Cyaninlösung sehr deutlich blau gefärbt. Bekanntlich ist die Löslichkeit des Bleioxyds in Wasser so gering, dass sie früher vielfach bezweifelt wurde und doch wird Wasser, in welchem man weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch ein anderes Reagens das Blei nachweisen kann, durch einige Tropfen entfärbte Cyaninlösung gebläut; ebenso verhält sich eine Lösung von Magnesia.

Schönbein hat mit Hülfe dieses empfindlichen Reagens gezeigt, dass es beinahe unmöglich ist, durch die gewöhnliche Destillationsmethode reines d. h. von Ammoniak und Kohlensäure freies Wasser zu erhalten, weil dasselbe diese Körper während der Destillation aus der atmosphärischen Luft aufnimmt. Die durch Säuren entfärbte Cyaninlösung wird auch durch eine Anzahl organischer Stoffe wie z. B. durch Weingeist, Holzgeist, Aldehyd, Bittermandelöl etc. gebläut. Das durch Cyaninlösung gebläute, und durch irgend eine Säure wieder entfärbte Wasser wird durch Erhitzen gebläut, um beim Abkühlen wieder farblos zu werden. In Bezug auf einige weitere, das Cyanin betreffende optische und capillare Erscheinungen muss auf die Originalabhandlung, a. a. O. Seite 454, verwiesen werden.

Zur Darstellung der blauen Flüssigkeit (zur Prüfung auf Säuren) löst Schönbein 1 Theil krystallisirtes Cyanin in 100 Theilen Weingeist, wodurch man eine bis zur Undurchsichtigkeit tief gefärbte Lösung erhält. Die farblose Flüssigkeit (Reagens auf Basen) erhält man durch Mischen von einem Raumtheil der alkoholischen Farbstofflösung mit zwei Raumtheilen Wasser, welches ein Tausendstel Schwefelsäure enthält.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

R. Fresenius.

Erden des Gadolinits (Erbinerde und Yttererde). Bekanntlich hat O. Popp *) auf Grund seiner Untersuchung der Gadoliniterden die Meinung ausgesprochen, dass Erbin- und Terbinerde nicht existiren, und dass Alles, was man für diese Erden gehalten hat, eine unreine, mit Ceritoxyden gemischte Yttererde gewesen sei.

Delafontaine **) kam zu entgegengesetzten Resultaten. Er hält die Existenz beider Erden aufrecht. Er schied das Erbin durch sehr häufig wiederholte fractionirte Fällung mit zweifach-oxalsaurem Kali und Reinigung des durch Glühen erhaltenen Oxydgemenges ab, welches nach seiner Angabe Erbinoxyd in grösster, Terbinoxyd in geringerer, Yttererde in geringster Menge enthielt. Die salpetersaure Lösung des Gemenges, mit schwefelsaurem Kali heiss gesättigt, scheidet schwefelsaures Erbinoxydkali aus, welches zwar in heissem Wasser, aber nicht in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali löslich ist. Nach Abscheidung desselben lässt sich nach dem Verf. Terbin- und Yttererde auf Grund der Thatsache trennen, dass das oxalsaure Terbinoxydkali in verdünnter Schwefelsäure schwerer löslich ist als das oxalsaure Yttererdekali ***). Der Terbinerde schreibt Delafontaine ein eigenthümliches Absorptionsspectrum zu, dessen Hauptstreifen mit zwei Didymstreifen zusammenfallen, aber bei gleicher Concentration der Lösungen weniger breit sind als diese.

Bahr und Bunsen †) haben die Gadoliniterden einer neuen und sehr eingehenden Untersuchung unterworfen, aus welcher hervorgeht, dass zwar die Erbinerde als Oxyd eines besonderen Elementes, aber nicht die Terbinerde existirt. Dieselben fanden im Gadolinit die Kieselsäure (22,61 Proc.) mit folgenden Basen verbunden: Beryllerde (6,96), Eisenoxyd (4,73), Eisenoxydul (9,76), Yttererde (34,64), Erbinerde (2,93), Ceroxydul (2,86), Didymoxyd (8,38), Lanthanoxyd

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 131. 179; diese Zeitschrift 3. 523.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 134. 104.

***) Ebendaselbst 135. 188.

†) Ebendaselbst 137. 1.

(3,21), Magnesia (0,15), Kalk (0,83), Natron (0,38). Ausserdem enthält das Mineral 1,93 Wasser.

Durch Behandeln des Fossils mit Salzsäure erhält man nach Abscheidung der Kieselsäure eine Lösung, aus der nach Zusatz von Salzsäure durch Oxalsäure ein röthlicher, aus der kochenden Flüssigkeit sich leicht absetzender Niederschlag erhalten wird. Der ausgewaschene Niederschlag enthält die Ytteriterden und ausser Spuren von Manganoxydul und Kieselsäure noch Kalk nebst Cer-, Lanthan- und Didymoxyd. Nachdem die Oxyde in salpetersaure Salze verwandelt worden, fällt man die letztgenannten unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln durch schwefelsaures Kali. Hierbei bleiben die schwefelsauren Doppelsalze der Ytteriterden gelöst. Man fällt die Erden neuerdings durch Oxalsäure, glüht den Niederschlag in einem offenen Platintiegel, kocht den Rückstand sorgfältig mit Wasser aus, um ihn von beigemengtem kohlensaurem Kali zu befreien, löst in Salpetersäure und fällt wieder mit Oxalsäure. Gibt eine möglichst concentrirte, aus den durch Glühen dieser Fällung erhaltenen Erden bereitete salpetersaure Lösung bei intensivem, durch eine möglichst dicke Flüssigkeitsschicht strahlendem Lichte im Spectralapparat noch Spuren der Absorptionsbänder des Didymspectrums, was gewöhnlich der Fall zu sein pflegt, so muss die Behandlung mit schwefelsaurem Kali so oft wiederholt werden, bis jede Spur des Didymspectrums beseitigt ist. Die letzten Antheile Kalk und Magnesia, welche die Lösung noch enthalten kann, trennt man durch Fällung der in Salpetersäure gelösten Erden mit Ammoniak. Die Auflösung des dadurch erzeugten Niederschlages in überschüssiger Salpetersäure gibt nun, mit Oxalsäure gefällt, die reinen Ytteriterde-Oxalate. Zur Trennung der Erbinerde von der Yttererde wurden die oxalsauren Salze geglüht, die Erden in Salpetersäure gelöst und die Lösung in einer Platinschale über einer kleinen Gasflamme verdampft, bis zum deutlichen Erscheinen der ersten Gasblasen von salpetriger Säure. Beim schnellen Abkühlen der Schale in kaltem Wasser erstarrt die zähflüssige Masse zu einem durchsichtigen, schmutzig-röthlichen Glase von grosser Sprödigkeit. Man löst dieselbe unter Erwärmen in gerade so viel Wasser auf, dass die kochende Flüssigkeit nicht mehr getrübt erscheint, und trennt die beim langsamen Erkalten in Nadeln ausgeschiedene zweifach basisch salpetersaure Erbinerde von der Mutterlauge durch Decantiren und rasches Abspülen der kleinen Krystalle mit Wasser, das ungefähr 3 Proc. Salpetersäure enthält. Durch gleiche Behandlung der Mutterlauge erhält man eine zweite, dritte etc. Krystallisation. Vereinigt man die ersten, an Erbinerde reicheren Kry-

stallisationen und behandelt dieselben nach Zusatz von etwas Salpetersäure in gleicher Weise, so erhält man eine zweite Reihe von an Erbinerde nach reicheren Krystallisationen u. s. w. Die Verf. setzten diese mühevolle Art der Reinigung fort, bis bei weiterer Wiederholung das Atomgewicht, ermittelt durch Darstellung und Wägen der neutralen schwefelsauren Salze, constant blieb; es steigerte sich allmählich von 40,1 bis 64,3.

Die reine Erbinerde, durch Glühen der salpetersauren oder oxalsauren Erbinerde erhalten, ist schwach rosenroth, sie nimmt durch Glühen im Wasserstoff an Gewicht nicht ab, schmilzt in heftigster Weissglühhitze nicht und glüht mit intensivem grünem Lichte, wenn sie als schwammige Masse heftig erhitzt wird; in Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure ist sie schwierig, aber beim Erwärmen vollständig löslich. Ihre Salze sind mehr oder weniger hell rosenroth gefärbt, die wasserhaltigen meist mehr als die wasserfreien; sie reagiren sauer und schmecken süss adstringirend. Mit Wasser verbindet sich die Erbinerde nicht direct.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt als $3(ErO, SO_3) + 8 aq.$ in hell rosenrothen Krystallen. Das wasserhaltige Salz löst sich in Wasser schwierig und langsam, das wasserfreie leicht und schnell. Beim Glühen wird es unter Ausgabe von Schwefelsäure theilweise zersetzt. — Das basisch salpetersaure Salz, $2 ErO, NO_5 + 3 aq.$, bildet hell rosenrothe nadelförmige Krystalle, in Salpetersäure schwierig löslich, durch Wasser in Salpetersäure und gelatinöses überbasisches Salz zerfallend, beim Glühen Erbinerde liefernd. — Das oxalsaure Salz, $ErO, C_2O_3 + aq.$, bildet ein hell rosenrothes, schweres, sandiges Pulver, leicht durch Decantation auswaschbar.

Erbium-Spectrum. Die Lösungen der Erbinerdesalze geben ein charakteristisches Absorptions-Spectrum. Legt man die dem Bd. 2 dieser Zeitschrift beigegebene Tafel II. zu Grunde, so erkennt man namentlich vier Absorptionsstreifen, von denen der eine sich in zwei dicht bei einander liegenden Linien darstellt, nämlich α von 71—74, — β von 64,5—65,5 und von 66,5—67,5, — γ von 32,6—38,0 und δ von 85—91. — Diese Streifen sind für das Erbium ganz charakteristisch, kein einziger derselben coincidirt mit den Streifen des Absorptionsspectrums der Didymsalzlösungen. — Ausser dem Absorptionsspectrum gelang es den Verf. auch ein leuchtendes Erbiumspectrum zu erhalten und zwar das Spectrum der festen glühenden Erde, nicht ihrer Dämpfe. Es tritt am deutlichsten hervor, wenn man die am Platindrahte haftende schwammige Erde mit nicht zu concentrirter

Phosphorsäure tränkt und glüht und diese Operation wiederholt, so lange sich die Deutlichkeit des Spectrums noch steigert. Die Lichtmaximen der hellen Streifen coincidiren vollständig mit den Lichtminimis der dunkeln Streifen des Erbium-Absorptions-Spectrums.

Das Terbium, welchem Delafontaine *) ein besonderes Absorptionsspectrum vindicirt, indem er sagt: „die Terbinsalze zeigen, wenn sie nicht in allzu verdünnter Lösung sind, im Spectroscop mindestens zwei Absorptionsstreifen von gleicher Intensität: einer tritt im Gelb mehr bei D und der andere im Grün auf; sie fallen mit zwei Streifen des Didyms zusammen, aber bei gleicher Concentration sind sie weniger breit", existirt, wie oben schon erwähnt wurde, nach Bahr und Bunsen nicht. Die vermeintlichen Terbium-Absorptionsbänder fallen in ihren Helligkeitsminimis zusammen mit den Helligkeitsminimis des Didym- und Erbium-Spectrums; sie werden schwächer und verschwinden endlich vollständig, wenn man nach der oben angegebenen Methode, das Didym und Erbium aus den Lösungen entfernt, — wie man denn auch die nach Delafontaine's Methode dargestellte vermeintliche Terbinerde ohne Schwierigkeit in Erbinerde und Didymoxyd zerlegen kann.

Die Yttererde lässt sich durch Umkrystallisiren der salpetersauren Salze von Erbinerde nicht vollständig befreien; die erbinerdearmen Krystallisationen der salpetersauren Yttererde enthalten ausserdem die Ceriterden wieder in vermehrter Menge und müssen daher von diesen nöthigenfalls wieder durch Behandlung mit schwefelsaurem Kali geschieden werden. Aus dem erbiumhaltigen Yttererdenitrat wurde endlich reines Yttererdenitrat durch wiederholte Operationen auf Grund der Thatsache erhalten, dass Yttererdenitrat beim Erhitzen bis nahe zur Glühhitze sich weniger leicht zersetzt als Erbinerdenitrat. Als die Nitratlösung keine Spur eines Spectrums mehr lieferte, wurde sie mit Oxalsäure gefällt. Die Fällung lieferte beim Glühen reine Yttererde. — Sie stellt ein zartes, fast weisses Pulver dar und unterscheidet sich von der Erbinerde dadurch, dass sie beim Glühen in der Oxydationsflamme nicht wie diese mit grünem, sondern mit rein weissem Lichte glüht; sie liefert auf keine Art ein Spectrum. In der nicht leuchtenden Gasflamme ist sie weder schmelzbar, noch flüchtig, — in Salpetersäure, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist sie in der Kälte schwierig, beim Erwärmen aber nach längerer Zeit vollständig

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 135. 190.

löslich. Die Lösungen sind ungefärbt. Mit Wasser lässt sie sich nicht vereinigen, ihre Verbindungen reagiren sauer und schmecken süsslich, adstringirend.

Die schwefelsaure Yttererde, $3(YO,SO_3)+8aq.$, krystallisirt gut, die Krystalle verlieren erst in sehr hoher Temperatur ihr Krystallwasser vollständig. Das Salz ist im wasserfreien Zustande viel mehr und schneller in Wasser löslich, als im wasserhaltigen. Bei starkem Glühen gibt es Schwefelsäure aus. — Die basisch-salpetersaure Yttererde ($2YO,NO_5+3aq.$) bildet rein weisse, an feuchter Luft zerfliessliche Nadeln. Sie verlieren ihr Krystallwasser erst in hoher Temperatur und lassen beim Glühen reine Yttererde. Von reinem Wasser wird die Verbindung zersetzt, sie löst sich aber in Wasser, welches neutrale salpetersaure Yttererde oder Erbinerde enthält. Durch Kochen mit Wasser entsteht eine gelatinöse, überbasische Verbindung. — Die oxalsaure Yttererde ($YO,C_2O_3+aq.$) stellt ein zartes, weisses, staubiges Pulver dar, welches sein Wasser erst bei der beginnenden Zersetzungstemperatur der Oxalsäure vollständig verliert.

Delafontaine hält nach Kenntnissnahme der Arbeit von Bahr und Bunsen in einer neueren Abhandlung *) die Existenz der drei Erden dennoch aufrecht. Die Eigenschaften der Yttererde und ihrer Salze beschreibt derselbe im Ganzen wie Bahr und Bunsen. Dieselbe gibt mit Borax eine farblose Perle, kohlensaurer Baryt fällt die Yttererde aus ihren Lösungen in der Siedehitze, aber auch dann nur unvollständig. Das schwefelsaure Yttererdekali ist in Wasser und in einer Lösung von schwefelsaurem Kali sehr leicht löslich. Oxalsaure Yttererde erhält man nur durch Fällen einer verdünnten Yttererdesalzlösung mit Oxalsäure, wendet man oxalsaures Ammon an, so erhält man ein Doppelsalz. — Zur Darstellung reiner Yttererde wandte der Verf. Fällung mit kohlensaurem Baryt, partielle Fällung mit Ammon und theilweises Zersetzen des salpetersauren Salzes durch Hitze (wobei die Nitrate der beigemengten Verunreinigungen zuerst zersetzt werden) an.

Die Erde, welche der Verf. Erbinerde nennt, und in welcher er weder Cer noch Didym nachweisen konnte, ist ausgezeichnet durch die Schwerlöslichkeit ihres schwefelsauren Kalidoppelsalzes in einer Lösung von schwefelsaurem Kali, sowie dadurch, dass die Lösungen der Salze

*) Arch. phys. nat. 1866; Zeitschrift f. Chem. Neue Folge II. 230.

keine Absorptionsstreifen zeigen. Das Hydrat der Erde ist weiss, beim Glühen bleibt dunkelorangegelbes Oxyd, welches, im Wasserstoffstrom geglüht, unter Reduction weiss wird. Sehr verdünnte Säuren (1 : 50) lösen die geglühte Erde langsam, aber vollständig. Die Lösungen sind farblos oder schwach rosenroth. Kohlensaurer Baryt fällt auch bei Siedehitze nicht vollständig.

Die Erde, welche Bahr und Bunsen beschrieben haben, und welche durch ihre hellrosenrothe Farbe, ihre Leichtlöslichkeit in Säuren, ihr Leuchten mit grünem Licht, das Absorptionsspectrum ihrer Salzlösungen, sowie dadurch ausgezeichnet ist, dass das schwefelsaure Kalidoppelsalz in einer Lösung von schwefelsaurem Kali löslicher ist als das der zuvor beschriebenen Erde, hält Delafontaine für die eigentliche Terbinerde Mosander's.

Quantitative Bestimmung der Erbinerde und Yttererde. Zur Bestimmung der beiden Erden neben einander empfehlen Bahr und Bunsen (a. a. O.) die folgende indirecte Methode: Man fällt als reine oxalsaure Salze, erhitzt bei Luftzutritt zum Weissglühen und bestimmt nach dem Erkalten das gemeinschaftliche Gewicht der rückständigen Erden (A). Der geräumige Platintiegel, welcher die gewogenen Erden enthält, wird zu $^2/_3$ mit Wasser angefüllt und auf jedes Decigramm der Erden ungefähr 0,1 Grm. in einer kleinen graduirten Pipette abgemessene concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. Man erhitzt andauernd bis zur vollständigen Lösung, verdampft im Wasserbad, dann im Luftbad bis alle überschüssige Schwefelsäure ohne in's Kochen zu gerathen entfernt ist und der Tiegel bei nach und nach wenig gesteigerter Temperatur nicht mehr an Gewicht abnimmt. Man kennt jetzt das Gewicht der wasserfreien Sulfate wie das der darin enthaltenen Erden und kann somit, da die Aequivalente des Erbiums und Yttriums verschieden und bekannt sind, nach der üblichen Berechnungsweise leicht die Mengen der einzelnen Erden finden.

Didymspectrum. Das Absorptionsspectrum, welches Didymsalzlösungen liefern, hat bekanntlich zuerst Gladstone *) zur Erkennung des Didyms benutzt. Später ist dasselbe von O. L. Erdmann **) und von Delafontaine ***) eingehender beschrieben worden. Bahr

*) Quart. Journ. of the Chem. Soc. X. Nr. 29. p. 219.
**) Journ. f. prakt. Chem. 85. 395.
***) Ann. d. Chem. u. Pharm. 135. 195.

und Bunsen *) haben dasselbe neuerdings studirt. Legt man die auf Tafel II im 2. Bande dieser Zeitschrift enthaltene Scala zu Grunde, so besteht danach das Didymspectrum aus folgenden Streifen: α von 48,5—56, — β von 70,8—75,2. — γ von 91—93, schwächere Streifen finden sich noch von 20,8—23,2, — von 30—31, — von 41—42, — von 68—69,2, — von 75,7—80, — von 95,6—96,4, — von 98,6—101,3, — von 114—119,2. — Wie die Erbinerde, so liefert auch das Didymoxyd ein Emissionsspectrum. Wenngleich dasselbe nicht so scharf und deutlich ist als das Erbin-Emmissionsspectrum, so zeigt sich doch auch bei den Didymspectren, dass die Hauptlinien, was Lage der Maxima und relative Intensität anbelangt, vollkommen übereinstimmen.

Bestimmung von Ceroxydul, Lanthanoxyd und Didymoxyd neben einander. Bei Analyse des Gadolinits bedienten sich Bahr und Bunsen **) zur Bestimmung der Ceriterden der folgenden Methode:

a. In einer gewogenen Menge wurde das Ceroxyd nach der früher von Bunsen ***) angegebenen Methode (Erhitzen mit Jodkalium und Salzsäure im zugeschmolzenen Glaskölbchen und Bestimmen des ausgeschiedenen Jods) bestimmt.

b. Die in a erhaltene Flüssigkeit, welche zur Titrirung benutzt war, wurde mit schwefliger Säure versetzt, zur Verjagung des Salzsäureüberschusses eingedampft und filtrirt. Die Ceritoxyde wurden daraus mit oxalsaurem Ammon wieder gefällt, der Niederschlag geglüht und gewogen, unter Zusatz von etwas schwefliger Säure in Schwefelsäure gelöst, die Lösung eingedampft, der Rückstand erhitzt und die wasserfreien schwefelsauren Salze gewogen.

Da aus a das Ceroxyd und somit auch das ihm entsprechende Sulfat bekannt war, so lagen — nachdem man jenes von der Summe der Erden, dieses von der der Sulfate abgezogen hatte — alle Factoren zur indirecten Bestimmung des Lanthans und Didyms vor.

Ausserdem bestimmten die Verf. das Verhältniss des Didyms zum Lanthan auf Grund einer spectralanalytischen Titrirmethode, welche zwar keine ganz genauen Resultate, wohl aber annähernd richtige liefert.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 137. 12.
**) Ebendaselbst 137. 29.
***) Ebendaselbst 105. 46.

Die Methode gründet sich darauf, dass man die Absorptionsbänder einer gemessenen Lösung von bekanntem Didymgehalt mit den Absorptionsbändern der fraglichen, ebenfalls gemessenen Lösung von unbekanntem Didymgehalt vergleicht und die eine der Lösungen so lange durch eine gemessene Wassermenge verdünnt, bis die Bänder gleiche Intensität zeigen. Der Versuch gelingt in folgender Weise am Besten: Man bringt zwei calibrirte Messröhren von ganz gleichen Dimensionen, die eine, I, mit der Lösung des zu untersuchenden didymhaltigen Salzes, vor den freien Spalt des Spectralapparates, die andere, II, mit einer Lösung von bekanntem Didymoxydgehalt vor das Spaltprisma, und erzeugt durch dieselben zwei übereinanderliegende Absorptionsspectren. Die Messröhre I enthält T_1 CC., die Messröhre II dagegen T_2 CC. Flüssigkeit, die in 1 CC. α Grm. Didymoxyd enthält. Es sei ferner die Anzahl der in II zugesetzten CC. Wasser, die nöthig sind, um die Intensität der Absorptionsbänder gleich erscheinen zu lassen, t, so ist das Gewicht d des in der zu untersuchenden Lösung I enthaltenen Didymoxyds:

$$d = T_1 \frac{T_2}{T_2 + t} \alpha.$$

Zur directen Trennung von Cer, Lanthan und Didym sind in letzterer Zeit ebenfalls verschiedene neue Methoden in Vorschlag gekommen. Das Verfahren von Gibbs zur Trennung des Cers von Lanthan und Didym findet sich bereits in dieser Zeitschrift 3. 396, das von Cl. Winkler zur Trennung des Cers und Didyms von Lanthan ebendaselbst 4. 417, über zwei weitere Methoden berichte ich nachstehend:

O. Popp *) empfiehlt die salzsaure, vom grössten Theil der freien Säure durch Abdampfen befreite, mit Wasser verdünnte Lösung mit einer genügenden Menge von essigsaurem Natron zu versetzen und Chlor bis zum Ueberschuss einzuleiten. Die Lösung nimmt hierdurch eine gelbe Farbe an, ohne dass Ausscheidung eintritt. Erhitzt man jetzt zum Kochen und erhält einige Zeit darin, so wird alles Cer, frei von Lanthan und Didym, als hellgelber Niederschlag ausgeschieden. Ist viel freie Essigsäure vorhanden, so verschwindet der Niederschlag beim Erkalten, entsteht jedoch beim Kochen von Neuem. Er wird noch siedendheiss auf einem Wasserbadtrichter schnell abfiltrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat darf nur eine reine

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 131. 359

Didymfarbe zeigen und muss beim Erhitzen keine Trübung geben, denn eine solche würde in der Lösung zurückgebliebenes Cer anzeigen. — Bequemer als das beschriebene Verfahren und von gleich günstigem Resultate ist folgende Modification desselben. Man neutralisirt die Lösung der drei Oxyde annähernd, doch so, dass noch keine bleibende Trübung eintritt, vermischt mit einer genügenden Menge von essigsaurem Natron und einem Ueberschuss von unterchlorigsaurem Natron und kocht einige Zeit. Die vom Niederschlag wie oben abfiltrirte Flüssigkeit darf nach Zusatz von unterchlorigsaurem Natron und Erhitzen nicht getrübt werden; wäre es der Fall, so müsste sie nochmals unter Zusatz von solchem gekocht werden. — Nach dem Verf. ist bei sorgfältiger Ausführung einmalige Behandlung genügend, um jede Spur Cer, frei von Lanthan und Didym, zu fällen. — Den gelben hydratischen Cerniederschlag, welcher sich in concentrirter Salzsäure unter Chlorentwicklung mit tiefgelber Farbe löst, hält der Verf. für Cerhyperoxyd (CeO_2). Concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure lösen denselben mit rothgelber Farbe, die Farbe verschwindet nicht beim Erwärmen. Mit Oxalsäure und Schwefelsäure schwach erwärmt, bildet sich unter Kohlensäureentwicklung schwefelsaures Ceroxydul. Beim Erhitzen verglimmt das Hyperoxyd und hinterlässt ein tief braun gefärbtes Oxyd.

Damour und St. Claire Deville *) fällten bei der Analyse des Parisits die die drei Oxyde enthaltende Lösung mit Kalilauge, vertheilten die Oxydhydrate in Kalilauge und leiteten Chlor ein. Lanthan- und Didymoxyd lösten sich, während das Cer in Oxyd oder Hyperoxyd überging und ungelöst blieb. Man löste den noch feuchten Niederschlag in Salzsäure, fällte mit oxalsaurem Ammon und wog das durch Glühen des Oxalats erhaltene blassrothe Ceroxyduloxyd. — Das alkalische, die beiden anderen Basen enthaltende Filtrat wurde mit oxalsaurem Ammon gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, geglüht und gewogen. Beim Behandeln mit sehr schwacher Salpetersäure blieb noch etwas Ceroxyd ungelöst. Die Lösung wurde zur Scheidung des Lanthans vom Didym in einer Schale mit flachem Boden zur Trockne verdampft und der Rückstand einige Minuten lang auf 400—500° C. erhitzt. Die Salze schmolzen, Untersalpetersäure entwich. Ehe die Zersetzung beendigt war, nahm man die Schale vom Feuer und behandelte deren Inhalt mit heissem Wasser; es löste sich

*) Compt. rend. 59. 272.

salpetersaures Lanthanoxyd, während graues basisch-salpetersaures Didymoxyd ($4\,DiO, NO_5 + 5\,HO$) als flockiger Niederschlag zurückblieb. Nach längerem Stehen kochte man und filtrirte ab. Durch dreimalige Wiederholung der Operation des Abdampfens etc. gelang es eine farblose, nur noch Lanthan enthaltende Lösung zu erhalten und somit die Basen relativ befriedigend zu trennen. — Die durch Glühen der Nitrate erhaltenen Oxyde wurden gewogen.

Die Verf. machen namentlich darauf aufmerksam, dass man nicht zu stark erhitzen, auch nicht mit zu grossen Mengen arbeiten darf, weil sonst ungleichmässige Zersetzung eintritt.

Bei der ersten Operation erhält man einen Didymrückstand, welcher, mit Schwefelsäure behandelt, rothviolette Krystalle liefert, denen nur Spuren weisser Nadeln von schwefelsaurem Lanthanoxyd beigemengt sind, die späteren Abscheidungen sind etwas reicher an Lanthan. Bei Scheidungsversuchen mit gewogenen Mengen beider Basen erhielten die Verf. beim Didymoxyd einen Ueberschuss von 5—6 Proc. — Das der Weissgluth ausgesetzt gewesene Lanthanoxyd löst sich in einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon unter Ammoniakentbindung leicht, selbst in der Kälte, — das auf gleiche Art geglühte Didymoxyd löst sich auch, aber etwas langsamer.

Trennung des Kobalts von Nickel und des Mangans von Nickel und Kobalt. A. Terreil *) schlägt zur Erreichung dieser für die Analyse wichtigen Ziele folgende Methoden vor:

Man versetzt die Nickel und Kobalt enthaltende Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss bis zur Wiederlösung der Oxyde, erhitzt und fügt von einer Lösung von übermangansaurem Kali so lange zu, bis die Flüssigkeit durch den Ueberschuss desselben einige Augenblicke violett bleibt; man erhitzt mehrere Minuten hindurch zum Sieden, fügt etwas Salzsäure hinzu bis zur Wiederlösung des gebildeten Manganoxydes, erhält die Flüssigkeit 20—25 Minuten lang in mässiger Wärme und lässt sie dann etwa 24 Stunden lang stehen. Nach des Verf. Angabe scheidet sich dann alles Kobalt als Roseokobaltchlorid (salzsaures Roseokobaltiak) in Gestalt eines schön rothvioletten Pulvers aus. Man sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter und wascht ihn erst mit kalter verdünnter Salzsäure oder Salmiaklösung, dann mit Weingeist von gewöhnlicher Stärke aus. 100 Theile des bei 110° C. getrockneten Niederschlages entsprechen 22,761 Theilen metallischen Kobalts. Noch zweckmässiger ist es je-

*) Compt. rend. Bd. 62. 139.

doch den Kobaltgehalt des getrockneten und gewogenen Niederschlages dadurch zu bestimmen, dass man einen Theil im Wasserstoffstrom glüht und das metallische Kobalt wägt.

Die das Nickel enthaltende Lösung erhält man im Kochen, bis der Alkohol verjagt ist, übersättigt mit Ammoniak, setzt neuerdings übermangansaures Kali oder unterchlorigsaures Alkali zu und erhitzt zum Sieden. Nach des Verf. Angabe schlägt sich jetzt alles Mangan nieder, während alles Nickel in Lösung bleibt und daraus als Schwefelnickel gefällt werden kann. — Der Verf. versichert, dass man mit Hülfe des genannten Processes die Gegenwart von 0,0001 Kobalt in Nickel nachweisen kann. — Mit gewogenen Mengen beider Metalle durchgeführte quantitative Analysen dagegen scheint der Verf. nicht angestellt zu haben, wenigstens findet sich kein derartiger Versuch angeführt.

Man kann, nach des Verf. Angabe, das übermangansaure Kali durch ein unterchlorigsaures Alkali ersetzen, doch soll sich dann das Kobaltsalz erst nach mehreren Tagen vollständig ausscheiden. Handelt es sich aber um Bestimmung des Mangans neben Nickel und Kobalt, so ist das genannte Reagens vorzuziehen, weil man sonst eine zu messende Menge Chamäleonlösung von bekanntem Mangangehalt zusetzen und den so zugeführten Mangangehalt von dem im Ganzen erhaltenen abziehen muss. Die Bestimmung des Mangans geschieht durch Glühen des Manganhyperoxydniederschlages.

Auf dieselbe Weise wie nach der eben gemachten Angabe das Mangan von Nickel getrennt wird, kann man es nach dem Verf. auch von Nickel und Kobalt trennen.

Ich habe diese Methoden einer sorgfältigen Prüfung unterzogen, beziehungsweise unterwerfen lassen und es hat sich dabei leider herausgestellt, dass dieselben genaue Scheidungen durchaus nicht gestatten. Herr Dr. C. D. Braun, der die Prüfung des ersten Theiles, die Ausfällung des Kobalts als salzsaures Roseokobaltiak, übernahm, berichtet mir über seine Versuche Folgendes:

„1) 5 CC. einer mässig concentrirten Kobaltlösung wurden mit 5 CC. einer eben solchen Nickellösung versetzt, darauf Ammoniak im Ueberschuss hinzugegeben, bis die Flüssigkeit wieder vollkommen klar war, erhitzt und nun übermangansaure Kalilösung zugefügt, so dass die Flüssigkeit auch nach einigen Minuten noch roth gefärbt war. Nachdem etwa eine Viertelstunde erhitzt worden, wurde der entstandene Niederschlag in Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit der Ruhe überlassen.

Resultat: Nach fünf Tagen hatten sich noch keine Krystalle von Kobaltipentamiachlorid (salzsaurem Roseokobaltiak) gebildet, sondern erst nach etwa 8 Tagen. Die ausgeschiedenen Krystalle waren von schön purpurvioletter Farbe, die überstehende Flüssigkeit war farblos. Dieselbe wurde in zwei Portionen getheilt. Portion a wurde durch Ammoniak und Schwefelammonium gefällt, Portion b nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natron, mit salpetrigsaurem Kali, essigsaurem Natron und Essigsäure vermischt. Nachdem letztere Flüssigkeit mehrere Stunden in gelinder Wärme gestanden und trüb geworden, wurde sie zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser übergossen und filtrirt. Der Rückstand war von gelber Farbe und bestand aus salpetrigsaurem Kobaltoxydkali. Der Niederschlag von Portion a wurde, nach dem Filtriren und Auswaschen, mit verdünnter kalter Salzsäure behandelt, darauf wieder ausgewaschen, in Salzsäure unter Zusatz einiger Körnchen chlorsauren Kalis gelöst, verdampft und in der Boraxperle untersucht. Starke Reaction auf Kobalt.

2) 10 CC. der obigen Kobaltlösung und ebensoviel der erwähnten Nickellösung wurden wie in 1) behandelt; übermangansaures Kali wurde jedoch in grösserem Ueberschusse angewandt.

Resultat: Nach 10—12 Tagen Ausscheidung kleiner rother Krystalle des Aminsalzes; überstehende Flüssigkeit klar, farblos. Dieselbe enthielt noch Kobalt in deutlich nachweisbarer Menge.

Die Prüfung hierauf geschah in der früher *) von mir angegebenen Weise. Zu dem Ende wurde das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium gefällt. Die Schwefelmetalle wurden nach dem Auswaschen und dem Behandeln mit verdünnter kalter Salzsäure in etwas Königswasser gelöst, die Lösung verdampft und die fast trockne Masse mit etwas Wasser aufgenommen. Nach Zusatz von Cyankaliumlösung in kleinem Ueberschuss und Schütteln mit Natronlauge färbte sich die Flüssigkeit stark braun. Daher Anwesenheit von Kobalt.

3) Der dritte Versuch wurde wie in 2) angestellt; die Menge des Nickels betrug etwa das Dreifache von der des Kobalts. Das Aminchlorid fiel erst nach 10—14 Tagen aus. Die überstehende Flüssigkeit war farblos und zeigten die Reactionen noch deutlich nachweisbare Mengen von Kobalt.

Nach Anstellung dieser Versuche hielt ich es für überflüssig die Methode einer weiteren quantitativen Prüfung zu unterziehen. Das Ver-

*) Diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 465.

fahren hat vor den bekannten und bewährten Trennungsmethoden für Kobalt und Nickel und Kobalt und Mangan keinen Vortheil voraus; im Gegentheil leidet es an zwei Hauptübelständen:

a) Die Oxydation verläuft so langsam, dass man erst nach Verlauf von mehreren Tagen hoffen kann, den grössten Theil des Kobalts ausgefällt zu erhalten.

b) Die Ausfällung ist unvollständig, denn:

α. ein kleiner Theil Kobalt entzieht sich der oxydirenden Wirkung des Permanganats;

β. das gebildete Roseokobaltchlorid ist nicht ganz unlöslich in salzsäurehaltigem Wasser."

Ich selbst stellte Versuche an, Mangan von Nickel nach der empfohlenen Methode zu scheiden. Es wurde eine Lösung von Manganchlorür und eine solche von Nickelchlorür mit Wasser verdünnt, Salmiak und Ammon zugesetzt, bis zum genügenden Vorwalten. Nach Zusatz von überschüssigem unterchlorigsaurem Natron wurde gekocht, der braunschwarze Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat nochmals nach Zusatz von Ammoniak mit unterchlorigsaurem Natron gekocht. Es entstand dabei ein weiterer, aber nur geringer Niederschlag.

a. Die Niederschläge lieferten, mit Salzsäure andauernd gekocht, grünliche Lösungen. Dieselben blieben beim Uebersättigen mit Ammon klar und lieferten mit ganz wenig Schwefelammonium versetzt und digerirt rein schwarze Niederschläge von Schwefelnickel; bei Zusatz von mehr Schwefelammonium entstand alsdann der helle Niederschlag von Schwefelmangan.

b. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Schwefelammonium gefällt, der Niederschlag mit verdünnter Essigsäure digerirt, die Lösung abfiltrirt, stark eingedampft und mit Kalilauge gekocht; es schieden sich sehr deutliche, bald tief braun werdende Flocken von Manganoxyduloxyd aus.

Ganz dieselben Resultate wurden erhalten, als der Versuch wiederholt, aber zum Fällen anstatt des unterchlorigsauren Natrons übermangansaures Kali verwendet wurde. Auch jetzt wurde ein stark nickelhaltiges Manganhyperoxydhydrat und eine noch etwas Mangan enthaltende Lösung erhalten.

Bei der bekannten Neigung des Manganhyperoxyds beim Niederfallen andere Basen mit niederzureissen, beziehungsweise sich mit denselben zu unlöslichen Verbindungen zu vereinigen, waren die erhaltenen Resultate vorauszusehen.

Zur Kenntniss und Trennung der Platinerz-Metalle *).

1. Aufschliessen der Erze.

Es sind im Laufe der Zeit von den verschiedenen Forschern, welche sich mit Untersuchungen über die Gruppe der Platinmetalle beschäftigt haben, bekanntlich die verschiedensten Methoden zur Aufschliessung der Erze empfohlen worden. Als beste Methode muss natürlich diejenige angesehen werden, welche mit dem geringsten Aufwand an Zeit und Kosten die grösste Ausbeute an reinen Metallen liefert.

Gleichzeitig haben nun einerseits Gibbs**), durch die Probiranstalt der Vereinigten Staaten und die Münze in Philadelphia in den Besitz von etwa 600 Grm. sibirischen Osmiridiums gelangt, andererseits Claus ***) sich die verdienstliche Aufgabe gestellt, sämmtliche bisher in Vorschlag gekommene Methoden zur Aufschliessung und Trennung der Platinmetalle auf ihre Vorzüglichkeit zu prüfen und zu entscheiden, welche dieser Methoden als die zweckmässigste angesehen werden müsse.

Die älteste Methode rührt von Vauquelin her, und besteht in einem Schmelzen des Osmiridiums mit Salpeter; Berzelius hat dieselbe mit gutem Erfolge angewendet. Wollaston hat an Stelle des Salpeters Aetzkali angewendet, doch ist diese Modification minder zweckmässig als die erste.

Claus †) vereinigte beide Methoden, er schmelzte nämlich das Erz mit 1 Theil Aetzkali und 2 Theilen Salpeter auf 1 Theil Erz. Während nun Claus seine Methode für die beste erklärt, welche bisher zur Anwendung gekommen ist, macht Gibbs an derselben einige Ausstellungen. Da die Methode von Claus von den meisten Chemikern noch fortwährend angewandt wird und wohl auch die allgemeinste Anwendung gestattet, so soll sie im Nachstehenden mit des Verfassers eigenen Worten angeführt werden. Von der russischen Regierung hatte der Verf. 420 Grm. des auserlesensten sibirischen Osmium-Iridiums in Schuppenform erhalten, deren Aufschliessung er folgendermaassen beschreibt:

---

*) Die Bearbeitung dieses Abschnittes des Berichtes hat auf meinen Wunsch Herr Dr. A. Forster ausgeführt. R. F.

**) American. Journ. of Science and Arts. 2 Ser. vol. XXXI; Journ. f. prakt. Chem. 84, p. 65.

***) Journ. f. prakt. Chem. 85, p. 121—161.

†) Ebendaselbst 85, p. 143 u. 145.

„90 Grm. Erz wurden mit 180 Grm. Salpeter und 90 Grm. Aetzkali in einem silbernen Tiegel von einem Liter Capacität ein bis anderthalb Stunden hindurch einer starken Rothglühhitze ausgesetzt. Um den Tiegel vor dem Schmelzen zu schützen, wurde er in einen hessischen Tiegel gethan, dessen Boden einen halben Zoll hoch mit Magnesia überdeckt war. Die glühend schmelzende Flüssigkeit wurde vorsichtig von dem unangegriffenen Erze, dessen Menge bedeutend abgenommen hatte, in eine Schale von Eisenblech ausgegossen. Der Tiegel wurde abermals mit der oben angegebenen Menge Erz und Schmelzmittel beschickt und die Operation so oft wiederholt, bis alles Erz zur Anwendung gekommen war. Nach fünf Schmelzungen war das so weit beendigt, aber es blieb ein namhafter Rest unaufgeschlossenen Erzes übrig, welcher nach zwei bis drei Schmelzungen, mit der angegebenen Quantität der Agentien behandelt, einen nicht sehr ansehnlichen Rest von weniger als 30 Grm. unaufgeschlossen zurückliess, welcher nicht mehr bearbeitet, sondern für spätere Operationen aufbewahrt wurde. Die Schmelzkuchen wurden durch einen starken Schlag aus den Schalen geschlagen, gröblich gepulvert und in einer verschliessbaren Flasche mit 14 Liter destillirten Wassers tüchtig bis zum Auflösen geschüttelt und an einen dunkeln Ort zum Abklären hingestellt. Nach Verlauf von vier Stunden wurde die geklärte Lösung mittelst eines Glashebers von dem schwarzen pulverförmigen Bodensatze abgehoben. Der Bodensatz wurde mit Wasser vermischt auf einen Glastrichter gegeben, dessen Röhre mit einem Asbestpfropf versehen war, und gut ausgesüsst.

Auf diese Weise wurde eine Lösung A und ein schwarzes Pulver B, die aufgeschlossenen Oxyde der verschiedenen Platinmetalle, erhalten.

A war sehr stark gefärbt, tief orangefarben, in dicken Schichten fast undurchsichtig, roch nur schwach nach Osmiumsäure und enthielt freies Kali, salpetrigsaures, osmigsaures, ruthensaures und salpetersaures Kali, etwas freie Osmiumsäure und sonst keine Spur anderweitiger Platinmetalle. Die Lösung wurde, wie später gezeigt werden soll, zur Darstellung der Ruthenverbindungen und der Osmiumsäure benutzt.

B war sammtschwarz, pulverförmig, krystallinisch und bestand der grössten Masse nach aus Iridiumoxyd und saurem iridiumsaurem Kali, mit Antheilen von Ruthensesquioxydul und Osmiumoxyd, Eisenoxyd, Spuren Kupferoxyd und Palladiumoxyd, welche sämmtlich in Säuren löslich sind, ferner aus einem in Säuren unlöslichen Reste von Oxyden des Iridiums, Platins und Rhodiums und endlich aus geringen An-

theilen unaufgeschlossenen Erzes. Es wurde B einer nochmaligen Schmelzung unterworfen, um das Ruthen auszuziehen und zwar das Oxydgemenge und die Schmelzmittel wieder in dem oben angegebenen Verhältnisse. Mit vier Schmelzungen reicht man hier aus. Man erhält nun auf diese Weise wieder eine Lösung A, welche in Beziehung ihres Concentrationszustandes, der Intensität der Farbe und ihres Gehaltes an Ruthen dem ersten Auszuge nur wenig nachgibt, und den früheren schwarzen Rest B, welcher noch nicht von allem Ruthen erschöpft ist, sondern ungefähr den vierten Theil der im Erze enthaltenen Menge desselben zurückhält; aber es ist nicht rathsam, ihm zum dritten Male durch Schmelzmittel das Ruthen entziehen zu wollen."

Soweit die Aufschliessung nach der Methode Claus'. Die weitere Trennung soll in einem späteren Abschnitte noch besprochen werden.

Gibbs *) theilt mit, dass er bei Befolgen dieser Methode nicht so gute Resultate als Claus erhalten habe, so blieben bei 2 Schmelzungen von 500 Grm. californischen Osmiridiums 300 Grm. unaufgeschlossen. Vorübergehendes Schmelzen des rohen Erzes mit kohlensaurem Natron, Auslaugen und Auswaschen mit Wasser, um die Kieselsäure und andere Verunreinigungen zu entfernen, fand Gibbs sehr wesentlich für ein gutes Gelingen des Processes.

Fritzsche und Struve **) ersetzen den Salpeter durch chlorsaures Kali und schmelzen demnach das Erz mit gleichen Theilen Kalihydrat und chlorsaurem Kali, wobei kein merkbares Entweichen von Osmiumsäure stattfindet. Die Temperatur darf nicht hoch steigen, und das starke Schäumen der Masse erfordert grosse Gefässe. Aus diesem Grunde und wegen der grösseren Kostspieligkeit zieht Gibbs das Verfahren von Claus dem eben beschriebenen vor. Claus selbst ist der Ansicht, dass das Schmelzen mit chlorsaurem Kali unter Umständen seine Vorzüge haben möge, dass aber der Salpeter jedem andern Oxydationsmittel vorzuziehen sei, weil er in der Glühhitze, wo die Einwirkung der Agentien auf das Erz am grössten ist, seinen Sauerstoff nur langsam verliert, und weil er eine leichtflüssige Schmelze bildet, welche die aufgeschlossenen Antheile des Erzes abspült und so das unangegriffene Erz der Einwirkung der Agentien blosslegt; ferner weil

---

*) Americ. Journ. of Science and Arts. 2. Ser. vol. XXXI; Journ. f. prakt. Chem. 84. 66.

**) Journ. f. prakt. Chem. 37. 483.

die leichtflüssige Schmelze mit grosser Bequemlichkeit durch Ausgiessen ohne Verlust aus dem Tiegel entfernt werden kann und man nicht, wie bei Anwendung von chlorsaurem Kali durch Aufschäumen einen Verlust an kostbarem Material zu befürchten hat. Endlich verliert das chlorsaure Kali, wie das Baryumhyperoxyd und der salpetersaure Baryt zu leicht seinen Sauerstoff, viel früher als in starker Glühhitze die energische Aufschliessung durch Oxydation beginnt.

Fremy *) sucht das Erz durch Rösten im Sauerstoffstrom von der überwiegenden Menge Osmiumsäure zu befreien, darauf schmelzt er die zurückbleibende Masse mit Salpeter und destillirt aus ihr mittelst Salpetersäure den Rest der Osmiumsäure ab. Gibbs erhielt bei Anwendung dieser Methode nur gute Resultate, wenn das ursprüngliche Erz sehr reich an Osmium war, im anderen Fall wurde durch den Röstprocess nur wenig Osmiumsäure ausgetrieben, und hält es der Verf. dann für zweckmässiger, sofort nach der von Claus empfohlenen Methode aufzuschliessen. Aus einem californischen Erz wurde durch Rösten bei Weissgluth nur wenig Osmiumsäure erhalten, während das zurückbleibende Erz in Folge des grossen Eisengehaltes zu einer krystallinischen Masse geschmolzen war.

Nach Claus ist die Methode Persoz's **), nach welcher das Osmiridium durch starkes Erhitzen bis zur Weissgluth mit einer Mischung von kohlensaurem Natron und Schwefel in die Sulfide übergeführt wird, worauf man mit Wasser die alkalischen Schwefelverbindungen auslaugt und die rückständige Masse mit Quecksilberoxyd erhitzt, wobei Iridiumoxyd zurückbleibt, während Osmium und Quecksilber entweichen, die am wenigsten zu empfehlende Methode, weil diese Agentien das Erz nur wenig stark angreifen und die Umwandlung der Metalle in Sulfide ihre Trennung sehr complicirt. Gibbs wendete die Methode für californisches Erz an und spricht sich nicht so absolut ungünstig darüber aus. Er fand, dass die nach der Schmelzung mit Chlorwasserstoffsäure behandelten Schwefelmetalle von kochendem Königswasser und Chlorgas bei Rothglühhitze nicht merklich, dagegen durch Schmelzen mit Kali und Salpeter sehr kräftig angegriffen wurden. Da bei dieser Oxydation ein starkes Schäumen eintritt, so kann dieselbe nur in kleinem Maassstabe ausgeführt werden. Von Genth wurde dem Verf. ein Verfahren, die Schwefelmetalle vor der Oxydation

*) Journ. f prakt. Chem. 62. 340.
**) Ebendaselbst 2. 473.

zu Metallen zu reduciren, mitgetheilt, welches bei sorgsamer Leitung des Processes gute Resultate gibt, jedoch mit Unbequemlichkeiten behaftet ist. Die Schwefelmetalle werden zu diesem Zwecke mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure zur Trockne verdampft und dann schwach geglüht. Es resultirt hierbei ein grauer, metallischer, schwammiger Rückstand, welcher nach der Methode von Claus leicht oxydirt werden kann. Die Unbequemlichkeiten, welche Gibbs dieser Methode zur Last legt, bestehen in dem Umstande, dass die Behandlung mit Schwefelsäure zwei Mal wiederholt werden muss, und dass bei der Einwirkung der oxydirenden Agentien auf die feinzertheilten Metalle durch Spritzen leicht Verluste entstehen können. Durch allmähliches Eintragen der Metalle in kleinen Portionen in das ruhig fliessende Gemenge von Kali und Salpeter und ruhiges Abwarten bis die Einwirkung vollendet ist, kann man jedoch diese Gefahr umgehen.

Wöhler's *) Methode würde nach Claus die vorzüglichste sein, wenn nicht das vorher zu unternehmende Pulvern der Erze eine penible, zeitraubende Arbeit wäre. Wöhler's Methode besteht darin, dass man über die zur Rothgluth erhitzte Mischung von Osmiridium mit Kochsalz feuchtes Chlorgas leitet. Für pulverförmige Rückstände, besonders wenn es sich um die Gewinnung von Rhodium handelt, ist dieselbe unstreitig die beste und empfehlenswertheste Methode. Hiermit stimmt auch Gibbs überein, indem er bemerkt, die fragliche Methode übertreffe alle andern an Eleganz, sie gebe bei Arbeiten in kleinem Maassstabe recht gute Resultate, wenn auch mehrere Wiederholungen des Prozesses erforderlich seien, um die völlige Ueberführung des Erzes in lösliche Form zu erzielen. Verf. glaubt, dass sich die Methode auch vortheilhaft für die Verarbeitung grösserer Mengen Erz eignen würde, wenn man sich grosser Porzellangefässe von plattgedrückt ellipsoidischer Form bedienen könnte, die an jedem Ende mit einer weiten Röhre von einigen Zoll Länge versehen sind.

Die neueste Methode der Aufschliessung stammt von Sainte-Claire-Deville und Debray; sie besteht darin, das Osmiridium mit Baryumhyperoxyd oder mit salpetersaurem Baryt aufzuschliessen. Die Anwendung des Barytes suchen Deville und Debray mit dem Grundsatz zu motiviren: man müsse bei guten Analysen nur solche Agentien anwenden, welche durch ihre Flüchtigkeit oder die Neigung schwerlösliche Verbindungen zu bilden, aus dem Untersuchungsobject

*) Pogg. Ann. 31. 161.

entfernt werden könnten, damit dem analysirten Körper nicht durch die Methode selbst etwas Fremdartiges mitgetheilt werde.

Claus spricht sich nun aus mehreren Gründen vollkommen ungünstig über diese Methode aus; er führt an, dass die Anwendung des Barytes das ganze Verfahren unnöthig complicire, ferner ist er der Ansicht, dass bei guten Analysen der Baryt gar nicht in Anwendung kommen dürfe, weil man durch das Niederreissen von Platinverbindungen durch den schwefelsauren Baryt leicht Verluste erleide. Den Grund dieses Niederfallens von Platinverbindungen mit schwefelsaurem Baryt findet Claus in der grossen Neigung der Platinmetalle, nicht nur in Form von Chlorverbindungen, sondern auch als Sauerstoffsalze schwerlösliche Doppelsalze zu bilden; so erhielt er aus Lösungen von Platinmetallen schwefelsauren Baryt, welcher so reich an Platinverbindungen war, dass er durch dieselben gefärbt erschien.

Nach dem Vorhergehenden wird man der Methode Claus' vor Allen andern den Vorzug geben müssen. Soweit es sich um die blosse Aufschliessung der Erze handelt, stimmt auch Gibbs hiermit überein, da seine Methode erst bei der Trennung der aufgeschlossenen Erze von der Claus'schen Methode abweicht.

2. Verhalten der Platinerz-Metalle zu Reagentien.

a. Verhalten des Osmiums zu Reagentien. Eine Lösung von Kalium-Osmiumsesquichlorür hat eine prachtvoll tief kirschrothe Farbe und verhält sich in folgender Weise zu Reagentien:

1) Aetzkali bewirkt sogleich einen braunröthlichen Niederschlag von Sesquioxydulhydrat, welcher zum Theil in Kali löslich ist. Beim Kochen fällt der grösste Theil dunkler gefärbt heraus. (Claus.)

2) Aetzammoniak verhält sich ähnlich. Es bildet einen Niederschlag von ammoniakhaltigem Hydrat, welches sich nach Claus, unter wahrscheinlicher Bildung einer copulirten Base, im Ueberschuss von Ammoniak löst.

3) Kohlensaures Kali wirkt wie Aetzkali. (Claus.)

4) Durch salpetersaures Silberoxyd wird alles Osmium in Form eines schmutzig graubraunen, in Ammoniak löslichen Niederschlages ausgefällt. (Claus.)

5) Gerbsäure reducirt die Lösung unter Blaufärbung zu Chlorür (Cl.).

6) Bei längerem Erhitzen mit Weingeist unter Zusatz von etwas Salzsäure färbt sich die Lösung violettblau (Reduction). (Claus.)

7) Schwefelwasserstoff fällt ein braunschwarzes Sulfuret, wahrscheinlich Os_2S_3. (Claus.)

8) Schwefelammonium fällt ebenfalls im Ueberschuss unlösliches Sulfuret. (Cl.)

9) Osmium in Form von Osmiumsäure wird durch salpetrigsaures Kali ungemein leicht zu osmigsaurem Kali reducirt, welches sich in granatrothen Krystallen abscheidet. Da die Lösung sich ohne Zersetzung eindampfen lässt, so vermeidet man auf diesem Wege am besten Verluste, welche bei Anwendung anderer Methoden leicht aus der Flüchtigkeit der Osmiumsäure entstehen. In Berührung mit Papier, Staub oder andern organischen Körpern erleidet das osmigsaure Kali eine Zersetzung unter Abscheidung von braunem Sesquioxyd. Das salpetrigsaure Kali übt auf Kalium-Osmiumchlorid keine merkliche Einwirkung aus. (Gibbs.)

b. Verhalten des Rutheniums zu Reagentien.

1) Sowohl das freie Sesquichlorid, als die Verbindung mit Chlorkalium oder Salmiak nimmt durch salpetrigsaures Kali eine orangegelbe Farbe an, ohne einen Niederschlag zu bilden. Ruthenchlorid verhält sich ebenso, wenn auch die Reaction langsamer ist und meist erst beim Erhitzen eintritt. Es bildet sich ein in Alkohol und Wasser leicht lösliches Doppelsalz, welches durch einen andauernden Strom von Schwefelwasserstoff gefällt werden kann; auch Schwefelammonium bewirkt einen Niederschlag, welcher aber durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst wird. Wenn man zu einer mit kohlensaurem Kali alkalisch gemachten Lösung einige Tropfen farbloses Schwefelammonium setzt, so entsteht eine prächtige Carmoisinfarbe, welche von keinem anderen Metalle der Platingruppe hervorgebracht wird. Ist die Menge des Ruthens gering, oder ist ein grosser Ueberschuss der anderen Metalle vorhanden, so verdampft man zur Trockne, zieht mit wenig absolutem Alkohol aus und prüft das Filtrat direct mit Schwefelammonium. (Gibbs.)

Carey Lea *) konnte die eben beschriebene Reaction mit Schwefelammonium nicht erhalten.

2) Barytwasser gibt mit Ruthenium-Ammon-Sesquichlorür in der Kälte sogleich einen Niederschlag, Ruthen-Salmiak dagegen gibt erst beim Erhitzen eine Braunfärbung und Trübung, welche jedoch durch neuen Zusatz von Barytwasser wieder gelöst wird. (Car. Lea.)

Als sehr charakteristisch für Ruthensesquichlorür beschreibt Car. Lea folgende Reaction: Zu einer mit Ammoniak versetzten Lösung

*) Journ. f. prakt. Chem. 95. 354.

von unterschwefligsaurem Natron setzt man einige Tropfen Ruthensesquichlorür. Die Lösung nimmt hierdurch eine so intensiv purpurrothe Farbe an, dass man mit Hülfe dieser Reaction noch $^1/_{100000}$ des Ruthensalzes erkennen kann. Gegenwart von Iridium hindert diese Reaction nicht und der Verf. empfiehlt dieselbe daher, um in diesem die kleinste Beimengung von Ruthenium zu finden. Car. Lea führt übrigens an, dass die Empfindlichkeit dieser Reaction doch gewisse Grenzen habe, so sei bei einem Verhältnisse von 1 Thl. Ruthensesquichlorid auf 500 Thle. Iridiumsalmiak die hervorgebrachte Färbung nicht mehr rosa, sondern orange. Mittelst der bekannten Reactionen von Schwefelcyankalium und Bleizucker kann man Ruthen schon bei einem Verhältnisse von 1 Thl. Ruthensalz auf 50 Thle. Iridiumsalz nicht mehr erkennen. Wie Claus schon beobachtet hat, zersetzen sich die Lösungen von Ruthensesquichlorür in verdünntem Zustande leicht unter Abscheidung von Ruthensesquioxydul; will man sich daher vor der Gefahr geringe Ruthenmengen zu übersehen, schützen, so muss man die zu prüfende Lösung kurz vor der Anwendung mit etwas Salzsäure kochen, mit Ammon übersättigen und sogleich das unterschwefligsaure Natron zusetzen. (Car. Lea.)

3) Tetrathionsäure fällt Ruthenchlorid beim Kochen in saurer Lösung braun, während ammoniakalische Lösung gelb gefärbt wird. Ruthensesquichlorid wird beim Kochen entfärbt und später grau getrübt. (Car. Lea.)

4) Verdünnte Lösungen von Ruthensesquichlorid werden beim Kochen mit Zinnchlorür farblos, concentrirte gelblich. Unterschied von Iridiumsesquichlorür. (Car. Lea.)

5) Zu wässerigem Ammon setzt man so lange Chlorzink bis der Geruch des ersteren beinahe verschwunden und etwas Zinkoxyd ungelöst geblieben ist. Eine Lösung von Ruthenchlorid wird durch diese Mischung rosenroth, eine Lösung von Ruthensesquichlorid braun gefällt. Der Niederschlag ist Zinkoxyd, welches durch mit niedergerissenes Salz gefärbt erscheint. (Car. Lea.)

6) Kaliumeisencyanid in Natronlauge gelöst färbt Ruthensesquichlorür hellgelb, Ruthenchlorid mehr weingelb. (Car. Lea.)

7) Vermischt man eine Lösung des Schlippe'schen Salzes mit gleichem Volum Ammon, so erzeugt diese Lösung mit Ruthensesquichlorür beim Kochen einen schwärzlichen Niederschlag, während eine kochende Lösung von Ruthenchlorid mit einem Tropfen des Reagens eine gelbe durchsichtige Flüssigkeit, mit einer grösseren Menge des-

selben dagegen schon bei gelindem Erwärmen einen ziegelfarbigen Nieschlag erzeugt. (Car. Lea.)

c. Verhalten des Iridiums zu Reagentien.

1) Kalium oder Ammonium-Iridiumchlorid wird durch salpetersaures Kali sogleich olivengrün gefärbt; nimmt man die Reaction in heisser Lösung vor, so krystallisirt beim Erkalten Iridium-Kalium- oder Iridium-Ammoniumsesquichlorid aus. $2 (KCl + IrCl_2) + KO, NO_3 = 3 KCl, Ir_2Cl_3 + NO_4$. Wenn man aber einen Ueberschuss von salpetrigsaurem Kali anwendet, die Lösung kocht oder freiwillig verdunsten lässt, so geht die grüne Farbe in eine gelbe über und es scheidet sich bei weiterem Kochen ein Theil des Iridiums als ein schweres, schweeweisses Pulver aus; das Pulver ist in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem nur spärlich löslich und wird von kochender Salzsäure fast gar nicht angegriffen. Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Natron erhält man ein gelbes Doppelsalz, welches selbst beim Kochen mit Schwefelalkalien keinen Niederschlag gibt. (Gibbs.)

2) Barytwasser lösst den Iridiumsalmiak schnell zu einer farblosen Flüssigkeit und gleichzeitig bildet sich ein olivengrüner Niederschlag. Erwärmt man das Filtrat von diesem Niederschlag, so färbt es sich dunkel olivengrün und dann plötzlich isabellfarbig, während ein dicker, blass graugelber oder gelblichbrauner Niederschlag sich ausscheidet. Der olivengrüne Niederschlag löst sich in Säuren mit olivengrüner Farbe unter Hinterlassung eines schweren schwarzen Pulvers; der gelbbraune löst sich frisch bereitet ebenfalls mit olivengrüner, bei 100° getrocknet aber mit blauer Farbe. Dieselbe Farbe nimmt er auch an, wenn er trocken mit Kalilauge übergossen wird. (Car. Lea.)

3) Durch eine mit Ammon versetzte Lösung von unterschwefligsaurem Natron wird Iridiumsalmiak entfärbt. (Car. Lea.)

4) Iridchlorid wird beim Kochen mit Tetrathionsäure entfärbt, Iridsesquichlorür wird in saurer Lösung durch das gleiche Reagens weinroth gefärbt, in ammoniakalischer jedoch nicht verändert. (Car. Lea.)

5) Mit Zinnchlorür gibt Iridsesquichlorür einen Niederchlag, der sich in Kali löst und sich bei nachherigem Kochen mit Lederfarbe wieder ausscheidet. Unterschied von Ruthensesquichlorür. (Car. Lea.)

6) Eine ammoniakalische Lösung von Zinnchlorid gibt mit Iridsesquichlorürlösungen einen blass ledergelben, mit Iridchloridlösungen einen feuerrothen Niederschlag. (Car. Lea.)

7) Eine Lösung von Kaliumeisencyanid in Natronlauge färbt eine ammoniakalische Iridsesquichlorürlösung glänzend gelb, im Kochen tief

weinroth, die saure Lösung dagegen ist grün, kochend olivengrün. (Car. Lea.)

8) Iridsesquichlorür gibt mit Schlippe'schem Salz und gleichem Volum Ammon versetzt, einen ziegelfarbigen Niederschlag. — Iridchlorid wird entfärbt und gibt beim Kochen einen ziegelbraunen Niederschlag. (Car. Lea.)

d. Verhalten des Palladiums zu Reagentien.

1) Nach Fischer bildet sowohl Palladiumchlorür als auch Palladiumchlorid mit salpetrigsaurem Kali ein in Wasser lösliches, durch Alkohol fällbares Doppelsalz.

2) Palladiumchlorür gibt mit Barytwasser einen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. (Car. Lea.)

3) Durch eine mit Ammon versetzte Lösung von unterschwefligsaurem Natron färbt sich Palladiumchlorür kalt citronengelb, beim Kochen schnell braun. (Car. Lea.)

4) Tetrathionsäure färbt eine verdünnte Palladiumchlorürlösung in der Kälte braun, in einer weniger verdünnten bewirkt sie einen braunen Niederschlag. Unterscheidung von Ruthen, Iridium, Platin. (Car. Lea.)

5) Schwefelsaures Chinin erzeugt in Palladiumchlorür einen lederfarbigen Niederschlag. Unterschied von Ruthen und Iridium. (Car. Lea.)

6) Palladiumchlorür als Ammoniakdoppelsalz angewendet gibt mit einer Lösung von Schlippe'schem Salz mit einem gleichen Volum Ammon versetzt, einen schwarzbraunen Niederschlag.

e. Verhalten des Rhodiums zu Reagentien.

1) Rhodiumsesquichlorid wird durch salpetrigsaures Kali beim Erhitzen gelb. Beim Kochen oder Verdampfen scheidet sich ein Theil des Rhodiums in Form eines orangegelben, in Wasser sehr schwer, in Salzsäure leicht löslichen krystallinischen Pulvers aus. Ein anderer Theil bleibt in Lösung und kann durch Zusatz von Weingeist gefällt werden. Aus beiden Salzen fällen Schwefelalkalien im Ueberschuss lösliches, durch Salzsäure wieder vollkommen fällbares Sulfuret. (Gibbs.)

2) Barytwasser fällt Rhodiumsesquichlorür sofort als hellen, im Ueberschuss von Barytwasser leicht löslichen Niederschlag. Unterschied von Ruthenchlorid. (Car. Lea.)

3) Rhodiumsesquichlorür wird durch eine mit Ammon versetzte Lösung von unterschwefligsaurem Natron strohgelb gefärbt. (Car. Lea.)

f. Verhalten des Platins zu Reagentien.

1) Platin wird in Form von Kalium- oder Ammoniumdoppelsalz durch salpetrigsaures Alkali nicht wesentlich verändert. (Gibbs.)

2) Barytwasser äussert auf Platinchlorid in der Kälte kaum eine Wirkung, beim Erwärmen fällt aus der gelb bleibenden Lösung ein schmutzig weisser Bodensatz. (Car. Lea.)

3. Durch eine mit Ammon versetzte Lösung von unterschwefligsaurem Natron wird aus Platinchlorid anfangs Platinsalmiak gefällt, dann entsteht eine gelbe, bei weiterem Kochen farblose, schliesslich tief weinrothe Lösung. (Car. Lea.)

4) Tetrathionsäure ertheilt einer Lösung von Platinchlorid eine weinrothe Färbung. (Car. Lea.)

5) Schlippe'sches Salz, ohne Ammoniak angewendet, fällt aus Platinchlorid in der Kälte einen ziegelbraunen Niederschlag.

3. Trennung der Metalle der Platingruppe.

Nach Claus verfährt man also:

Die Ruthenlösung A (siehe Claus' Methode der Aufschliessung p. 118) wird mit sehr verdünnter Salpetersäure vorsichtig neutralisirt. Unter starkem Aufbrausen durch Entweichen von Stickoxydgas fällt ein reichlicher sammtschwarzer Niederschlag b, während ein starker Geruch nach Osmiumsäure diese Operation, besonders beim Arbeiten mit grossen Mengen, zu einer höchst unangenehmen macht. Wenn sich derNiederschlag b abgesetzt hat, so wird die klare Flüssigkeit a abgegossen und der Niederschlag, welcher aus Osmiumoxydhydrat $OsO_2, 2HO$ und etwa 15—20 Proc. Ruthensesquioxydul besteht, auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen.

Aus diesem Niederschlage kann man das schöne rothe Ruthensalz mit geringer Mühe erhalten. Claus erhielt 240 Grm. des Niederschlags b und aus diesem etwas mehr als 30 Grm. Ruthenoxydulhydrat. Zu diesem Behufe wird derselbe, um ihn von Osmium zu trennen, in einer Retorte mit grosser Vorlage, welche wegen der giftigen Eigenschaften der leicht flüchtigen Osmiumsäure luftdicht angepasst sein muss, mit 2 Pfund Salzsäure und 3 Pfund Salpetersäure destillirt. Die Destillation, welche man am besten im Winter ausführt um mit Schnee kühlen zu können, wird langsam und vorsichtig geleitet bis der Rest in der Retorte dickflüssig geworden und die meiste Säure abdestillirt ist. Der Rückstand in der Retorte besteht dann aus $RuCl_2$ mit geringen Antheilen Ru_2Cl_3, kann aber auch noch Spuren von Osmium enthalten. Um sich von der Abwesenheit des Osmiums

zu überzeugen erhitzt Claus eine Probe in einem Platinlöffelchen und hält den glühenden Rest alternativ in den oxydirenden und nichtoxydirenden Theil einer Weingeistflamme. Zeigt sich ein momentanes, sehr starkes Leuchten in der Oxydationsflamme, so ist noch Osmium vorhanden und die Destillation mit Salz- und Salpetersäure muss so oft wiederholt werden, bis das Ausbleiben dieser Erscheinung die Abwesenheit allen Osmiums in der Ruthenverbindung anzeigt.

Das nun osmiumfreie Ruthenchlorid löst man in der Retorte in einer möglichst geringen Menge siedenden Wassers, fügt etwas Salmiak hinzu und lässt erkalten. War Ruthensesquichlorür in dem Chlorid, so scheidet es sich nach längerem Stehen als braunes Doppelsalz $2\,NH_4Cl + Ru_2Cl_3$ aus, während das Chlorid mit tief kirschrother Farbe in Lösung bleibt. Nachdem man das braune Salz entfernt hat, löst man viel Salmiakpulver in der erhitzten Chloridlösung, worauf sich dann beim Erkalten das Ruthenchlorid in Verbindung mit Salmiak als tief rothes Krystallmehl abscheidet. Da die Mutterlauge noch viel Salz enthält, so wird sie rasch eingedampft, wobei sich schon in der Siedhitze das Salz grösstentheils als Krystallmehl ausscheidet. Auf einem Filter gesammelt wird das Ganze nun mit Weingeist ausgewaschen und so der Salmiak entfernt. Will man jede Spur braunes Salz entfernen, so übergiesst man mit wenig Wasser, so dass noch ein geringer Antheil ungelöst bleibt, man lässt einige Zeit stehen, giesst die sehr concentrirte Lösung ab und überlässt sie der freiwilligen Verdunstung. Man erhält nun grössere octaëdrische Krystalle, welche dem rothen Rhodiumsalze $3\,NH_4Cl + Rh_2Cl_3$ zum Verwechseln ähnlich sehen; wird es jedoch geglüht, so erhält man das schönste reinste Ruthenium in Form eines lockeren, leichten silberweissen Ruthenschwammes.

Die Flüssigkeit a, aus welcher durch Salpetersäure das Gemenge von OsO_2 und Ru_2O_3 gefällt worden ist, enthält noch grössere Mengen von Ruthenoxyd, Ruthenhypersäure neben viel freier Osmiumsäure. Um nun das Osmium zu trennen destillirt man die Lösung mit ein paar Pfund Salzsäure. Man setzt das Destilliren so lange fort, bis alles Osmium entwichen ist und die Lauge in der Retorte eine rothe Farbe angenommen hat. Die Lauge wird jetzt concentrirt und durch Auskrystallisirenlassen von dem grössten Theil des Salpeters befreit, darauf zur Trockene verdampft; das trockene Salz wird wieder gelöst und das Ruthen durch Schwefelammonium unter Zusatz etwas freier Säure gefällt. Durch Glühen kann man das Schwefelruthen in Ruthenoxyd oder durch Behandeln mit Salpetersäure in schwefelsaures Ruthen-

oxyd überführen. Aus dem ursprünglichen Ruthenauszug gewinnt man das Ruthen nach der eben beschriebenen Methode.

Zur Darstellung des Osmiums unterwirft man alle durch Destillation gewonnenen osmiumsäurehaltigen Flüssigkeiten der Destillation, wobei die Osmiumsäure viel früher übergeht als die Salpeter- und Salzsäure und man im Destillat eine concentrirte Lösung von OsO_4 mit geringen Mengen der anderen Säuren verunreinigt erhält. Diese Lösung kann man entweder direct mit Schwefelwasserstoff fällen oder die Osmiumsäure durch Aetzkali und Alkohol in osmigsaures Kali überführen dann Salmiakpulver hinzuthun, wobei der grösste Theil des Osmiums als isabellgelbes Osmamid-Chlorammonium (die Chlorverbindung der Osmiumbase) ausgefällt wird. (Fremy.)

Claus bemerkt noch, dass man bei dem eben beschriebenen Schmelzverfahren nicht zu fürchten hat, in die alkalische Ruthenlösung auch Iridium übergehen zu sehen. Ruthen und osmiumreiche Erze theilen nämlich dem Schmelzproducte kein basisch-iridiumsaures Kali mit, während ruthen- und osmiumarme Erze, namentlich die körnigen, der Schmelze so viel Iridium als iridiumsaures Kali mittheilen können, dass dieselbe eine grünliche, ja sogar tiefblaue Lösung gibt. Aus diesem Grunde erscheint es auch nicht räthlich, dem schwarzen Pulver B durch öfter wiederholte Schmelzungen alles Ruthen und Osmium entziehen zu wollen; das durch die ersten Schmelzungen schon sehr ruthen- und osmiumarme Pulver würde hierbei leicht Iridium an die Schmelze abgeben. Man gewinnt daher aus diesem Pulver das Ruthen und Iridium auf folgende Weise. Man unterwirft B mit einem Ueberschuss von Königswasser der Destillation, wobei das Osmium als Osmiumsäure übergeht, und die anderen Metalle bis auf die unlöslichen Verbindungen von Rhodium, Platin, etwas Iridiumoxyd, und einen geringen Rest unaufgeschlossenen Erzes sich auflösen. Sobald die Lösung nicht mehr nach Osmiumsäure riecht, wird sie in Porzellanschalen stark eingeengt und einige Zeit zum Erkalten hingestellt. Das meiste Iridium scheidet sich als schwarzes Krystallpulver von Kalium-Iridiumchlorid aus. Die concentrirte Mutterlauge wird von dem Iridiumsalz durch Filtriren getrennt und etwas Salmiak zugesetzt, wodurch der letzte Rest des Iridiums als Ammonium-Iridiumchlorid ausgeschieden wird, während das Ruthen in Lösung bleibt. Es wird filtrirt, nachdem man längere Zeit hat stehen lassen und nun dieser letzten Mutterlauge viel Salmiakpulver zugesetzt. Nach einiger Zeit gesteht die Masse zu einem braunen Brei von Krystallmehl, welches auf einem Filter gesammelt, erst mit Salmiaklösung, dann mit Weingeist ausgewaschen, fast reines braunes

Ruthensalz zurücklässt. Claus gewann auf diese Weise noch 30 Grm. $2NH_4Cl + Ru_2Cl_3$ und 450 Grm. $KCl, IrCl_2$. Dieses Iridiumsalz enthält noch etwas Ruthen, welches durch fractionirte Lösung davon getrennt werden kann und etwas Platin.

Claus bespricht schliesslich noch die Gewinnung des Rhodiums aus den rhodiumreichen Rückständen, nämlich dem schwarzen Metallpulver, welches aus den Mutterlaugen der bearbeiteten Platinerzlösungen durch Fällen mit Eisen gewonnen wird. Nach Deville und Debray werden diese Rückstände durch Schmelzen mit Blei und Bleiglätte gereinigt. Die Platinmetalle legiren sich mit dem Blei, welches durch verdünnte Salpetersänre ausgezogen werden kann, während die Unreinigkeiten, d. h. die anderen beigemischten Mineralkörper, in die Bleischlacken gehen. Diese Reinigungsmethode empfiehlt Claus angelegentlich; indem er sie für weit besser als die von ihm selbst vorgeschlagene erklärt; dagegen hält er die Aufschliessung mit Baryumhyperoxyd oder salpetersaurem Baryt für unpraktisch und im Princip verfehlt, weil das auf diese Weise entstehende Rhodiumoxyd in Säuren vollkommen unlöslich sei. Claus empfiehlt hier die oben schon beschriebene Methode Wöhler's. Das Rhodium in feinzertheiltem Zustande wird nämlich von allen Platinmetallen am leichtesten angegriffen; aus einer Mischung von viel Iridium mit wenig Rhodium erhält man daher bei Anwendung dieser Methode eine an Rhodium reichere Lösung, als den gegenseitigen Mengenverhältnissen beider Metalle entspricht; so kann ein Rückstand, welcher 10 Proc. Rhodium enthält, eine 30procentige Lösung geben. Dieselben Rückstände, welche, mit Schmelzmitteln behandelt, keine Spur Rhodium erkennen lassen, enthalten häufig geringe Mengen dieses Metalles, welche sich nach Wöhler's Methode leicht gewinnen lassen. Bei Ausführung der Wöhler'schen Methode wendet man am besten grössere Porzellanröhren an und lässt einen starken Strom feuchten Chlorgases bei nicht zu starker Hitze einwirken. Schmilzt das Gemenge von Metallpulver und Kochsalz zu Anfang der Operation, so senkt sich das Metall zu Boden und wird so der Einwirkung des Chlors entzogen. Die gewonnenen Lösungen muss man mit etwas Salpetersäure erhitzen, um das Iridiumsesquichlorür in Chlorid zu verwandeln, da das mit dem Rhodiumsalz isomorphe Sesquichlorür sich nicht von demselben trennen lässt. Durch fractionirte Fällung mit Salmiakpulver wird endlich das Iridiumsalz von dem Rhodiumsalze getrennt. Claus betont die fractionirte Fällung, weil Deville und Debray durch Lösung des zur Trockne eingedampften Salzgemenges in Salmiaklauge, beide Metalle zu trennen

versuchen. Hat sich aber nach Claus einmal das Rhodiumsalz ausgeschieden, so wird es in Salmiakwasser bedeutend unlöslicher und haftet auch dem Iridiumsalze stärker an, welcher Umstand die Anwendung einer grossen Salmiakmenge nöthig macht.

Gegen diese Methode wendet Gibbs *) ein, dass die Trennung des Osmiums und Rutheniums durch die grosse Menge der, zur Lösung der auflöslichen Theile erforderlichen Flüssigkeit, und die daraus folgende Nothwendigkeit sehr grosse Retorten anwenden zu müssen, unbequem werde und dass man sich ferner nicht genügend vor den Dämpfen der Osmiumsäure schützen könne. Gibbs bringt daher folgende Methode in Vorschlag:

Man kocht die geschmolzene, zerkleinerte Masse in einem eisernen Gefässe so lange mit Wasser, dem ein Zehntel seines Volums Weingeist zugesetzt wird, bis die Masse vollkommen zertheilt erscheint. Bei diesem Process wird das osmiumsaure Kali zu osmigsaurem Kali reducirt, das ruthensaure Kali wird gänzlich zerlegt und das Ruthenium als schwarzes Oxydgemenge abgeschieden. Nachdem man die Flüssigkeit mit dem leichten Bodensatze abgegossen hat, wird der Rückstand nochmals mit Alkohol und Wasser gekocht und nach einigem Stehen abgegossen.

Durch diese Behandlungsweise erhält man 1) eine Lösung von osmigsaurem Kali; 2) eine grosse Menge schwarzer Oxyde und 3) einen Rest unzersetzten Erzes in Form eines schweren groben Pulvers. Dieses letztere wird nun wieder mit Kali und Salpeter aufgeschlossen und nach der eben angegebenen Methode weiter behandelt. Die klare Lösung des osmigsauren Kalis wird nun mit einem Heber abgezogen und die schwarzen Oxyde, welche noch einen Theil des im Erze enthaltenen Osmiums zurückhalten, mit heissem Wasser und Alkohol ausgewaschen, darauf in einer geräumigen tubulirten Retorte durch einen Sicherheitstrichter allmählich mit starker Chlorwasserstoffsäure übergossen. Durch sehr heftige Reaction, welche hierbei eintritt, wird so viel Hitze entbunden, dass ein Theil der Osmiumsäure ohne weiteres Erwärmen überdestillirt. Die sehr dicht angepasste Vorlage wird mittelst weiter Abzugsröhren (um ein Verstopfen derselben zu verhüten) mit 2 oder 3 doppelhalsigen Flaschen, welche eine starke Kalilösung und etwas Alkohol enthalten, verbunden und, nachdem die Einwirkung in der Retorte aufgehört hat, wird die Destillation durch Erhitzen auf

*) Americ. Journ. of Sciences and Arts. 2 Ser. Vol. XXXI; Journ. f. prakt. Chem. 84. 68.

dem Sandbade so lange fortgesetzt, bis die im Retortenhals condensirte Osmiumsäure in Tropfen in die Vorlage abgeflossen ist. Sobald die Retorte abgekühlt ist, nimmt man die Vorlage ab und verschliesst sie fest mit einem Kork; hierauf treibt man die condensirte Osmiumsäure durch Erhitzen der Vorlage im Wasserbad in die doppelhalsigen Flaschen, vereinigt ihren Inhalt mit der direct durch Schmelzen erhaltenen Lösung von osmigsaurem Kali, verdampft und stellt zum Krystallisiren an einen kühlen Ort. Auf diesem Wege erhält man das osmigsaure Kali in Krystallen, welche in Salzlösungen so schwerlöslich sind, dass man die Mutterlauge als werthlos wegwerfen kann.

Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit, welche Eisen, Palladium, Platin, Iridium, Rhodium und Ruthenium nebst Spuren von Osmiumsäure enthält, wird, um diese letzere zu entfernen, so lange, mit Wasser und Salzsäure versetzt, eingedampft bis sich kein Geruch nach Osmiumsäure mehr bemerklich macht. Man setzt hierauf eine kalte, gesättigte Chlorkaliumlösung zu, wodurch Eisenchlorid und Palladiumchlorid gelöst werden, während die Chloride von Platin, Iridium, Rhodium und Ruthenium in Form unlöslicher Doppelsalze zurückbleiben. Gibbs führt nicht an, auf welche Weise er die Trennung dieser Metalle bewerkstelligt hat, sondern begnügt sich mit der Angabe, dass die Doppelsalze zuerst mit einer gesättigten Clorkaliumlösung, darauf mit einer Salmiaklösung ausgewaschen werden.

In einer späteren Abhandlung*) beschreibt der Verf. die Trennung der ausgewaschenen Doppelchloride auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens zu salpetrigsauren Alkalien und ihrer verschiedenen Löslichkeit folgendermaassen.

Platin von Iridium. Die Kaliumdoppelchloride $KCl,PtCl_2$ und $KCl,IrCl_2$ werden fein zerrieben, mit 3 Volum kochendem Wasser übergossen und vorsichtig so lange verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Kali zugesetzt, bis die Lösung tief grün erscheint; die Flüssigkeit wird durch Zusatz von kohlensaurem Kali neutral erhalten. Die grüne Lösung wird abgegossen und die Behandlung mit salpetrigsaurem Kali fortgesetzt bis sich die Lösung nicht mehr grün färbt. Aus der grünen Lösung erhält man durch Abdampfen Krystalle von $3KCl+Ir_2Cl_3+6HO$, welche sich durch Umkrystallisiren von der letzten Spur Platin befreien lassen. Die Anwendung von salpetrigsaurem Natron hat den Vortheil, dass, im Falle ein Ueberschuss von Nitrit angewendet wurde, das ent-

*) Americ. Journ. of Science and Arts 34, p. 341; Journ. f. prakt. Chem. 91. 191.

stehende Doppelsalz durch Salzsäure leicht in $NaCl, IrCl_2$ übergeführt werden kann; durch vorsichtigen Zusatz einer verdünnten Lösung von salpetrigsaurem Natron zu der mit kohlensaurem Natron neutralisirten Lösung kann man dann leicht das Doppelsalz $3\,NaCl + Ir_2Cl_3 + 24\,HO$ wieder herstellen. Das Iridiumsalz ist vollkommen platinfrei, während dagegen dem Rückstand noch etwas Iridium anhaftet. Sind ausser Platin noch andere Metalle zugegen, so erleidet die Methode eine Modification: Man verfährt wie vorhin um den grössten Theil des Platins abzuscheiden und kocht die filtrirte Lösung mit einem Ueberschuss von salpetrigsaurem Natron bis sie gelb geworden ist. Hierauf wird vorsichtig Schwefelnatrium zugesetzt bis der entstandene Niederschlag von Schwefelplatin sich theilweise wieder gelöst hat, und mit Salzsäure schwach angesäuert. Dss Platinsulfid wird hierdurch gefällt, es wird mit heissem Wasser ausgewaschen ' und durch Kochen mit Salzsäure das $3\,NaCl + Ir_2Cl_3$ in $NaClIrCl_2$ übergeführt. Die Lösung desselben wird verdampft, mit starker Salmiaklösung gefällt und ausgewaschen. Der Iridiumsalmiak, der auf diesem Wege gewonnen wird, liefert chemisch reines Iridium.

Platin von Ruthenium. Während eine oberflächliche Trennung beider Metalle einfach durch Behandeln ihrer Doppelchloride mit einer concentrirten, kalten Lösung von Chlorkalium erreicht werden kann, wobei jedoch in die Lösung des Ruthensalzes immer Platinspuren übergehen und in dem zurückbleibenden Platinsalz stets noch Ruthen enthalten ist, erfordert die vollständige Trennung beider Metalle ein ziemlich weitläufiges Verfahren. Gibbs verwandelt die nach soeben angegebener Methode erhaltene Lösung von Kalium-Ruthenchlorid durch Kochen mit salpetrigsaurem Kali in das gelbe Doppelsalz, verdampft im Wasserbade zur Trockne und kocht aus dem Rückstand das leichtlösliche Ruthensalz mit Alkohol aus. Diese Lösung enthält noch etwas Platin; sie wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure behandelt, die rothe Lösung des Kalium-Ruthenchlorides mit einem Ueberschuss von Salmiak zur Trockne verdampft, nochmals gelöst und verdampft, und endlich die trockene Masse mit kaltem Wasser behandelt. Im Rückstand hat man ein Gemisch von $KCl, RuCl_2$ und $NH_4Cl, RuCl_2$, welches in heissem Wasser gelöst und mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung gekocht wird. Zur Trockne verdampft bleibt $2\,NH_3, RuCl + 3\,HO$; in Wasser gelöst gibt diess mit Sublimat einen schönen gelben, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslichen krystallinischen Niederschlag von $2\,NH_3, RuCl + HgCl$, welchen man durch Umkrystallisiren leicht von Platin frei erhalten kann. Beim Glühen hinterlässt

derselbe reines silberweisses Ruthenium. Wenn Ruthensesquichlorür vorhanden ist, so muss dieses durch Behandeln mit salpetrigsaurem und kohlensaurem Kali, wie oben angegeben, in $RuCl_2,KCl$ übergeführt werden.

Iridium von Ruthenium. Die Lösung beider Metalle wird mit salpetrigsaurem Natron und kohlensaurem Natron gekocht bis die Lösung orangefarben erscheint, man fügt darauf in kleinen Mengen Schwefelnatrium zu bis zur Lösung eines Theils des gefällten Ruthens, kocht kurze Zeit und fügt nach vollständigem Erkalten vorsichtig Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu. Das gefällte Schwefelruthen wird mit heissem Wasser ausgewaschen und im Filtrat, welches kein Ruthen mehr enthält, das Iridium durch Behandeln mit Salzsäure und Salmiak in Iridium-Ammoniumchlorid übergeführt. Durch Erhitzen des ausgewaschenen Schwefelruthens sammt dem Filter mit concentrirter Salzsäure, Salmiak und allmählich zugesetzter Salpetersäure wird dasselbe gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft und durch Auswaschen mit concentrirter Salmiaklösung das $NH_4Cl, RuCl_2$ in reinster Form erhalten. Dieses wird, wie oben gezeigt, in $2 NH_3, RuCl + HgCl$ übergeführt und aus dieser Verbindung durch Glühen im Wasserstoffstrom reines Ruthen gewonnen.

Der Verfasser beschreibt noch folgende Trennung des Iridiumchlorids vom Ruthenchlorid, welche so genaue Resultate liefert, dass er dieselbe zu quantitativen Bestimmungen empfiehlt. Die Lösung beider Chloride wird mit überschüssigem salpetrigsaurem und kohlensaurem Kali gekocht, zur Trockene verdampft und das Ruthenium-Kali-Doppelnitrit mit absolutem Alkohol ausgezogen. Das Kali-Iridium-Doppelnitrit bleibt unlöslich zurück und wird mit Salmiaklösung in Iridiumsalmiak verwandelt.

Durch Schmelzen mit Kali und Salpeter lässt sich eine Trennung des Iridiums vom Ruthenium nicht erreichen, weil mit dem ruthensauren Kali immer auch Iridium in Lösung geht.

Iridium von Rhodium. Die Trennung kleiner Rhodiummengen von Iridium, für welche sich die Claus'sche Methode als unzulänglich erwiesen hat (Gibbs), gelingt nach demselben Verfahren, welches für die Trennung des Iridiums vom Ruthenium empfohlen wurde. Das Schwefelrhodium verwandelt man auf dieselbe Art wie das Schwefelruthen in Ammonium-Rhodiumsesquichlorür, wäscht mit einer kalten, gesättigten Salmiaklösung aus und verwandelt das umkrystallisirte Salz schliesslich in $5 NH_3, Rh_2Cl_3$, welches frei von Iridium erhalten wird.

Rhodium von Ruthenium. Man behandelt wie bei der Trennung des Platins vom Ruthen mit salpetrigsaurem Kali und extrahirt mittelst Alkohols das Ruthensalz; ungelöst bleibt das Doppelnitrit von Kali und Rhodium zurück. Dieses kann man nun entweder mit einem Ueberschuss von Salmiak glühen, wobei metallisches Rhodium mit Chlorkalium zurückbleibt, oder man kann in heisser Salzsäure lösen und in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelalkalimetall das Rhodium als Schwefelrhodium fällen, welches wie oben weiter behandelt wird. Die Behandlung mit salpetrigsaurem Kali kann man, um die letzten Ruthenspuren zu entfernen, zweimal wiederholen.

Osmium kann man durch Verflüchtigen leicht von allen übrigen Platinmetallen trennen.

Palladium wird am besten durch das gewöhnliche, auf der Leichtlöslichkeit seiner Alkalidoppelsalze in Chloralkalimetalllösungen beruhende, Verfahren getrennt.

Die Trennung sämmtlicher Metalle der Platingruppe mit Ausnahme des Osmiums und Palladiums. Auf Grundlage des beschriebenen Verhaltens der Metalle der Platingruppe schlägt Gibbs folgende Trennungsmethode vor: Die Chloride werden mit ihrem 4- bis 5-fachen Volumen kochenden Wassers in einer tiefen Porzellanschale übergossen und mit dem halben Gewichte salpetrigsaurem und etwas kohlensaurem (bis zu alkalischer Reaction) Natron durchgerührt. Diese Operation wird wiederholt, so lange das Filtrat sich noch grün färbt. Der Rückstand besteht dann im Wesentlichen aus Eisenoxyd und Erzbeimengungen, während im Filtrat die Sesquichlorüre des Iridiums und Rhodiums, Chlorid und Chlorür des Rutheniums, endlich Platinchlorid enthalten ist. Das letztere scheidet sich beim Erkalten zum grössten Theil mit etwas Iridiumkaliumchlorid in Krystallen aus.

Das Filtrat kocht man mit salpetrigsaurem Natron bis es eine helle Orangefarbe angenommen hat, fällt mit Schwefelnatrium und säuert schliesslich mit Salzsäure schwach an. Man filtrirt und behandelt das Filtrat noch einmal nach der angegebenen Methode, wobei noch ein kleiner Theil Sulfide erhalten wird. Aus diesem zweiten Filtrat, welches nur noch Iridium enthält, gewinnt man das letztere nach einer beliebigen Methode.

Die ausgewaschenen Schwefelmetalle werden nun in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft und darauf mit Wasser aufgenommen. Um die Sulfate zu beseitigen, fällt man durch Zink und behandelt die fein zertheilten Metalle nach dem Auswaschen und

Trockenen, nachdem man sie mit Chlorkalium gemischt hat, in niederer Rothgluth mit Chlorgas. Mittelst salpetrigsauren Kalis werden die erhaltenen Doppelchloride in Doppelnitrite verwandelt. Diese zieht man mit Alkohol aus, welcher alles Ruthensalz löst und die Doppelnitrite des Platins und Rhodiums zurücklässt. Das Ruthensalz kann man dann, wie oben gezeigt, in die Ammoniumbasis überführen und überhaupt nach der beschriebenen Methode reines Ruthen daraus erhalten. Durch Behandeln der Doppelnitrite mit Salzsäure, mehrmaliges Auflösen in Wasser mit darauffolgendem Eindampfen zur Trockene, führt man das Rhodium in unlöslichen Zustand über und trennt hierauf Platin und Rhodium durch kochendes Wasser, welches Platinkaliumchlorid auflöst und das Rhodiumsalz als orangegelbes krystallinisches Pulver zurücklässt.

Bei unvorsichtigem Arbeiten, besonders bei Anwendung einer nicht ausreichenden Menge von salpetrigsaurem Alkali, bleibt leicht etwas Iridium bei den Sulfiden des Rhodiums-Platins und Rutheniums. Durch das Eintreten dieses Umstandes wird am Gange der Trennung des Rutheniums nichts geändert, doch ist man alsdann genöthigt die rückständigen Nitrite nochmals in Salzsäure zu lösen und die Behandlung mit salpetrigsaurem Natron und Schwefelnatrium zu wiederholen. Das Iridium geht dann in Lösung, während die Sulfide des Platins, Rhodiums und Rutheniums ausgefällt und, wie oben beschrieben, weiter getrennt werden.

Eine weitere Trennungsmethode gründet Gibbs*) auf das Verhalten der Platinmetalle zu Luteokobaltchlorid. Hat man die Doppelchloride nach Verflüchtigung des Osmiums mit Chlorkalium und Salmiaklösung ausgewaschen, so werden sie zu feinem Pulver zerrieben mit HO gekocht. Man setzt vorsichtig, indem man die Flüssigkeit durch Soda neutral erhält, salpetrigsaures Kali hinzu, doch nicht mehr als eben zur Umwandlung des Iridiumchlorids in Sesquichlorürdoppelsalz erforderlich ist, filtrirt die olivengrüne Flüssigkeit ab und wäscht mit wenig kaltem Wasser aus. Das Filtrat enthält neben nur wenig Kalium-Ruthen- und Kalium-Platinchlorid im Wesentlichen $3\,KCl + Ir_2Cl_3$, — $3\,KCl + Rh_2Cl_3$ und $2\,KCl + Ru_2Cl_3$.

Eine Lösung von Luteokobaltchlorid, welche man vorsichtig zusetzt, erzeugt einen blassledergelben Niederschlag von $6\,NH_3Co_2Cl_3 + Ir_2Cl_3$ und $6\,NH_3Co_2Cl_3 + Rh_2Cl_3$, der zuerst mit siedendem Wasser und

*) Americ. Journ. of Science and Arts 37. 57; Journ. f. prakt. Chem. 94. 10.

nachher mit siedender verdünnter Salzsäure ausgewaschen wird, während alles Platin und Ruthen im Filtrate und Waschwasser enthalten ist. Filtrat und Waschwasser, in welchen sich ausser den leicht löslichen Luteokobaltdoppelchloriden des Ruthens und Platins auch noch Kaliumdoppelchloride des Ruthenchlorids und Sesquichlorürs finden, werden beinahe zur Trockne verdampft, mit starker Kalilauge gekocht, bis alles Ammoniak entwichen ist, darauf mit Salzsäure zur Trockene gebracht, das Chlorkobalt mit absolutem Alkohol extrahirt und endlich im Rückstande Platin und Ruthen nach dem oben angegebenen Verfahren getrennt.

Die unlöslichen Luteokobaltdoppelchloride des Iridiums und Rhodiums werden ebenfalls mit starker Kalilauge zersetzt. Der entstehende schwarze Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, zur Trockene verdampft, mit Alkohol das Kobaltchlorid ausgekocht. Es bleiben die Doppelsalze $3\,KCl + Ir_2Cl_6$ und $3\,KCl + Rh_2Cl_6$ zurück; in diesen wird Iridium von Rhodium nach bekannter Methode getrennt.

Da die Ausführung dieser Methode die Anwendung grosser Mengen des schwer zu erlangenden Luteokobaltchlorids voraussetzt, so beschränkt der Verf. ihre Anwendung auf die Trennung des Rhodiums von Platin und Ruthen, welche in folgender Weise ausgeführt wird:

Die ausgewaschenen Doppelchloride werden in einem unglasirten Mörser sehr fein zerrieben, mit kleinen Mengen kalten Wassers so lange ausgewaschen als sich im Filtrat noch Ruthen nachweisen lässt. In der Lösung, welche die Chlorkaliumdoppelsalze von $RuCl_2$, Ru_2Cl_6, Rh_2Cl_6, $IrCl_2$ und wenig $KCl, PtCl_2$ enthält, wird das $IrCl_2$ durch salpetrigsaures Natron in Ir_2Cl_6 verwandelt und darauf mit Luteokobaltchlorid gefällt. Man erhält einen Niederschlag von $6\,NH_3\,Co_2Cl_6 + Rh_2Cl_6$ mit wenig des entsprechenden Iridiumsalzes. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Kalilauge zersetzt, mit Salzsäure zur Trockene gebracht und, nachdem der Kobaltchlorid durch absoluten Alkohol ausgekocht worden ist, verfährt man wie bei der Trennung des Iridiums von Ruthen. Im Filtrat von dem unlöslichen Rhodium- und Iridiumsalz trennt man Platin von Ruthen nach der oben beschriebenen Methode.

Da ein Theil des Ruthens im Filtrat als Kaliumruthensesquichlorür enthalten ist, dieses aber durch die salpetrige Säure reducirt werden könnte, so räth Gibbs dasselbe durch Kalilauge und Einleiten von Chlor in $KCl + RuCl_2$ überzuführen.

Der ledergelbe Niederschlag von $6\,NH_3Co_2Cl_6 + 3\,IrCl_2$, welcher durch Luteokobaltchlorid in einer Iridiumchloridlösung hervorgebracht wird, kann durch Kochen mit alkalischem Nitrit in das leichtlösliche Salz

$6 NH_3Co_2Cl_6 + Ir_2Cl_6$ verwandelt werden, doch gelingt diese Umwandlung nur schwer vollstärdig bei Gegenwart von viel Kaliumplatinchlorid. Um Spuren von Iridium zu finden löst man daher das Platinsalz in heissem Wasser und fügt $6 NH_3Co_2Cl_6 + 3 PtCl_2$ hinzu, worauf sich nur das Iridiumsalz ausscheidet. Verf. hält diess auch für die beste Methode der quantitativen Trennug des Iridiums von Platin.

Zur Trennung der Sulfide des Rhodiums, Platins und Rutheniums (siehe pag. 135) schlägt der Verfasser in seiner letzten Mittheilung folgende einfachere Methode vor: Man erhitzt die getrockneten Sulfide in einem Porzellantiegel mit ihrem gleichen Gewicht einer Mischung aus 1 Theil salpetersaurem und 1 Theil kohlensaurem Baryt bis zum Hellrothglühen, extrahirt mit Salzsäure und schlägt den Baryt mit Schwefelsäure nieder ohne einen Ueberschuss derselben anzuwenden. Aus dem Filtrat fällt man durch Luteokobaltchlorid das unlösliche Rhodiumsalz und trennt in der Flüssigkeit Platin und Ruthen (nachdem das Kobalt entfernt ist) mittelst salpetrigsauren Kalis nach oben angegebener Methode.

Carey Lea befolgte zur Trennung der Gruppe der Platinmetalle im Allgemeinen das Verfahren von Claus, indem er das californische Osmium und Iridium, welches in der Münze der vereinigten Staaten schon einmal mit Salpeter und Kali geschmolzen worden war, zunächst mit Königswasser kochte den Rückstand mit Salpeter und Kali schmelzte und diese Operation mehrmals wiederholte um das Osmium möglichst zu entfernen. Zu diesem Zweck empfiehlt C. Lea besonders anhaltendes Kochen mit Königswasser, während ein starker Luftstrom durchgeleitet wird. In der Lösung waren schliesslich Iridium, Ruthenium, Osmium, Rhodium und Platin enthalten, deren Trennung nach dem Verfahren von Claus durch Fällen mit Salmiak und Auswaschen mit concentrirter, später mit verdünnter Salmiaklösung bewerkstelligt wurde. Er erhielt so einen Niederschlag (I), bestehend aus Iridiumsalmiak mit wenig Ruthenium, Osmium, Rhodium und Platin verunreinigt, eine Lösung (II), welche fast alles Ruthenchlorid enthielt, und eine verdünnte Salmiaklösung, in welcher sich noch kleine Mengen Iridium, Rhodium und Ruthen fanden.

Zur Reindarstellung des Iridiums bediente sich der Verfasser nun, abweichend von Claus, der Reduction des Iridiumchlorids durch Oxalsäure. Die Oxalsäure verhält sich nämlich gegen die verschiedenen Platinmetalle, in Form ihrer höheren Chlorverbindungen, sehr ungleich. Während Iridchlorid durch Oxalsäure in der Kochhitze augenblicklich reducirt wird, widersteht das Ruthenchlorid sowie der Platinsalmiak

ihrer Einwirkung lange Zeit, wenn sie auch nach langem Kochen gefällt resp. verändert werden.

Um das Iridium rein darzustellen löst Car. Lea daher den Iridiumsalmiak (I) in dem 25fachen Gewicht Wasser und fügt nach und nach Krystalle von Oxalsäure hinzu. Wenn kein Aufbrausen mehr stattfindet, so kocht man 2—3 Minuten lang, sättigt halb mit Salmiak und stellt die Flüssigkeit in kaltes Wasser.

Der Platinsalmiak krystallisirt nach einigen Tagen heraus (war nicht aller $IrCl_2$ zu Ir_2Cl_3 reducirt, so krystallisirt natürlich auch etwas Iridiumsalmiak). Man führt nun durch Kochen mit Königswasser das Sesquichlorür in Chlorid über, wonach beim Erkalten völlig ruthenfreier Iridiumsalmiak auskrystallisirt. Hat man viel Platin von wenig Iridium nach dieser Methode zu trennen, so ergibt sich aus dem oben angeführten Verhalten der Oxalsäure die Regel: eine hinreichende Wassermenge anzuwenden um alles Iridiumsalz in Lösung zu erhalten, und rechtzeitiges Beendigen des Kochens.

Maassanalytische Bestimmung des Schwefelarsens. Gräger *) hat vorgeschlagen, gefälltes Schwefelarsen in der Art maassanalytisch zu bestimmen, dass es mit Hülfe von reinem kohlensaurem Natron gelöst, zu der Lösung Stärkekleister und dann Jodlösung von bekanntem Gehalte gesetzt wird, bis bleibende Bläuung eintritt. Nach der angegebenen Gleichung (in welcher merkwürdiger Weise dem Schwefelarsen die Formel AsS beigelegt wird) sollen 5 Aeq. Jod auf 1 Aeq. Arsen verbraucht werden, also etwa:

$$AsS_3 + 5\,J + 5\,HO = AsO_5 + 5\,HJ + 3\,S.$$

Wenn man die Mittheilungen des Verfassers liest, kommt man zu der Meinung, die Reaction verlaufe ganz glatt und lasse einen überaus hohen Grad von Genauigkeit erreichen, denn von den mitgetheilten Versuchen stimmen die beiden ersten mit der Berechnung absolut, der vierte weicht nur um 0,05 CC. $^1/_{10}$ Jodlösung ab und nur beim dritten findet sich eine Abweichung von 0,2 CC. $^1/_{10}$ Jodlösung, — stellt man aber einige Versuche an, so kommt man zu ganz anderen Resultaten. Zunächst ergibt sich, dass der Endpunkt überaus schwer oder richtiger gar nicht mit Sicherheit angegeben werden kann. Bei einem ersten Versuch erforderten 10 CC. einer verdünnten, mit Hülfe von reinem, zur Lösung nur eben genügendem kohlensaurem Natron bereiteten Auflösung von reinem Schwefelarsen

*) Journ. f. prakt. Chem. 96. 261.

33 CC. einer Jodlösung, die im Liter 5 Grm. Jod (in Jodkalium gelöst) enthielt, bis die Bläuung oder richtiger Röthung durch Jodamylum einen Augenblick blieb, dann aber wieder verschwand, — bei

33,8 CC. erhielt sich die Bläuung fast 1/2 Minute, — bei

35,0 CC. ging sie aus tiefstem Blau innerhalb zweier Minuten in milchig-weiss über, — bei

37,0 CC. blieb sie lange blau, war aber nach 30 Minuten wieder vollkommen weiss.

Gleiche Unsicherheit im Treffen des Endpunktes zeigte sich stets, mochte die Lösung verdünnt oder concentrirt, mit wenig oder mit mehr kohlensaurem Natron bereitet sein, auch zeigte sich, dass bei abgeänderten Mengen von kohlensaurem Natron und Wasser die Jodmengen, welche bis zum Eintreten der eben ein wenig bleibenden Bläuung erfordert wurden, ganz verschieden waren.

Die Reaction verläuft also keineswegs glatt und es ist diess bei einem so complicirten Processe auch kaum zu erwarten. Bei der Auflösung des Schwefelarsens in kohlensaurem Natron bildet sich nämlich bekanntlich arsenigsaures Natron und Schwefelarsen-Schwefelnatrium nach der Gleichung

$$2\,AsS_3 + 4\,NaO,CO_2 = NaO,AsO_3 + 3\,NaS,AsS_3.$$

Das Jod wirkt offenbar zunächst auf das arsenigsaure Natron und auf das Schwefelnatrium, das abgeschiedene Schwefelarsen wird wieder vom kohlensauren Natron in obiger Weise gelöst und so allmählich der Wirkung des Jods dargeboten.

Soll des Verfassers Vorschlag sich zu einer brauchbaren Bestimmungsmethode erheben, so wird derselbe erst die Bedingungen genau mitzutheilen haben, unter denen man so genaue Resultate erhält, wie die von ihm angeführten.

(Fortsetzung folgt.)

Anzeigen.

Ueber die Elementaranalyse organischer Körper.

Von

E. H. v. Baumhauer.

Hierzu Tafel I.

In einer im Jahre 1853 gemachten Mittheilung an die königliche Akademie der Wissenschaften in Amsterdam, über die Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Körpern, welche keinen Stickstoff enthalten, hatte ich gewissermaassen eine Verbindlichkeit übernommen, welche bis jetzt nicht erledigt worden ist. In der That schloss ich meine Note mit den Worten: „für die stickstoffhaltigen Substanzen wünsche ich dahin zu gelangen, den Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff durch eine einzige Operation und folglich in derselben Substanzmenge bestimmen zu können.“ Heute bin ich im Stande dieses Versprechen zu lösen.

Ich werde in wenigen Worten an das Princip erinnern, auf welchem die damals von mir vorgeschlagene Methode zur quantitativen Bestimmung des Sauerstoffs in stickstofffreien Substanzen beruhte. Diese Methode bestand darin, dass man bei dem gewöhnlichen Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs eine vorher gemessene Menge Sauerstoff anwandte, um das durch die Bildung der Kohlensäure und des Wassers reducirte Kupfer wieder zu oxydiren; die Differenz der Sauerstoffmenge, welche in diesen beiden Producten der Analyse enthalten ist und derjenigen Menge Sauerstoff, deren Verschwinden in dem Apparat man findet, gab die Menge des in der analysirten Substanz enthaltenen Sauerstoffs.

Beim Arbeiten nach dieser Methode war es unerlässlich, den gesammten Kubikinhalt des Apparates zu kennen, um für das Gasvolum die Correctionen für Temperatur und Barometerstand anbringen zu können; und wenn ich auch ein Mittel bezeichnet habe, mit dessen Hülfe man diesen Zweck ziemlich genau erreichen kann, so muss man

*) Vom Verf. mitgetheilt, aus dem Französischen übertragen von der Redaction.

doch erkennen, dass es vorzuziehen ist, die Menge einer Substanz durch das Gewicht, als durch Messen des Volums zu bestimmen, besonders wenn die dabei angewandten Apparate nicht anders als etwas complicirt sein können.

Seit dieser Zeit haben sich mehrere Chemiker mit der Lösung des Problems, den Sauerstoff in organischen Substanzen direct zu bestimmen, beschäftigt.

Maumené *) hat vorgeschlagen, die Substanz mit Bleiglätte und ein wenig phosphorsaurem Kalk zu verbrennen. Man erhält hierbei, ausser Kohlensäure und Wasser, metallisches Blei, und die Quantität dieses Bleies erlaubt zu berechnen, wie gross in dem zur Bildung der Kohlensäure und des Wassers nöthigen Sauerstoff die Menge ist, welche nicht durch die organische Substanz selbst geliefert wird. — Stromeyer **) bewirkt die Verbrennung durch Kupferoxyd und berechnet den Sauerstoffgehalt der Substanz aus der Menge Kupfer und Kupferoxydul, welche sich gebildet hat. Zu diesem Zwecke löst man, nach der Operation, den Inhalt des Rohres in einer Mischung von Salzsäure und schwefelsaurem Eisenoxyd und bestimmt dann mit Chamäleonlösung das gebildete Eisenoxydul; die während der Verbrennung dem Kupferoxyd entzogene Sauerstoffmenge leitet sich aus diesem Versuche leicht ab.

A. Ladenburg ***) spricht sich folgendermaassen über meine Methode aus: „Auch eine Notiz von Baumhauer will ich hier erwähnen, welche den Gedanken zu einer sehr hübschen Methode der Sauerstoffbestimmung ausspricht, nach welcher jedoch nicht gearbeitet werden kann, da der Verfasser die versprochene detaillirte Darlegung der Versuche nicht gegeben hat.“

Der eben genannte Chemiker bestimmt den Sauerstoffgehalt in organischen Substanzen durch Verbrennen derselben in einem Gemisch von gewogenen Mengen jodsauren Silberoxydes und Schwefelsäure, und bestimmt die Menge des gebildeten Jodsilbers durch Maassanalyse.

Zuletzt endlich hat C. G. Wheeler †) eine Methode veröffentlicht zur Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs in derselben Menge stickstoffhaltiger, organischer Substanz. Bei dieser Methode, welche einfach eine Combination der Dumas'schen Stickstoff-

*) Compt. rend. 55. 482.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 127. 247.

***) Ebendaselbst 135. 1.

†) Journ. f. prakt. Chem. 96. 239; unsere Zeitschrift im Bericht III dieses Heftes. Die Redaction.

bestimmung nach dem Volum mit der gewöhnlichen Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs ist, wird der Sauerstoff auch wieder aus dem Verluste gefunden.

Da alle bisher beschriebenen Methoden zur gleichzeitigen Bestimmung des Sauerstoffs, Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs mit dem unangenehmen Umstand behaftet sind, umständlich zu sein und viel Zeitaufwand zu bedürfen, so fahren die Chemiker fort, den Sauerstoff aus der Differenz zu bestimmen. Ich hoffe in dem einfachen Verfahren, zu welchem ich gelangt bin, alle Schwierigkeiten umgangen zu haben, besonders nachdem ich Kenntniss von Ladenburg's Untersuchungen genommen hatte.

Die Methode, welche ich heute veröffentliche, habe ich bereits vor einer Reihe von Jahren anzuwenden versucht, aber immer mit zu unsicheren Resultaten: was mir fehlte war ein Körper, welcher durch Erhitzen stets eine genau bestimmte, constante Menge Sauerstoff abgibt. Ich hatte versucht, diess Ziel zu erreichen durch Anwendung von chlorsaurem Kali, aber obgleich ich dasselbe im Zustande chemischer Reinheit anwandte, erhielt ich niemals übereinstimmende Resultate, indem ich das Salz in einem Glaskolben erhitzte; der Grund dieser Thatsache ist in dem Auftreten der weissen Dämpfe zu suchen, welche niemals fehlen, wenn man chlorsaures Kali erhitzt.

Das von Ladenburg empfohlene, von ihm aber in anderer Weise benutzte jodsaure Silberoxyd entspricht vollkommen der obigen Anforderung. Ich habe, seiner Vorschrift gemäss, dieses Salz dargestellt, indem ich in einer Retorte mit langem Halse Jod mit rauchender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) behandelte; man verdampft das Gemisch mit Wasser und wiederholt diese Operation so oft, bis alle Salpetersäure entwichen ist. Das weisse, krystallinische Pulver wird in Wasser gelöst und die Lösung nach dem Absitzen filtrirt; die klare Flüssigkeit fällt man jetzt mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd, doch so, dass immer noch freie Jodsäure in der Flüssigkeit bleibt. Der Niederschlag wird durch Decantation ausgewaschen und darauf in einer von organischen Stoffen freien Atmosphäre, am besten im Dunklen, bei einer Temperatur, welche sich bis zu 150° C. steigern darf, ohne dass man Zersetzung zu befürchten hätte, getrocknet.

Indem sich das Salz durch die Hitze in Jodsilber verwandelt, soll es 16,96 Proc. Sauerstoff abgeben; ich fand im Mittel mehrerer genügend übereinstimmender Versuche die Zahl 16,92.

Bei der Auseinandersetzung meiner Methode werde ich zunächst das sehr einfache Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasser-

stoffs und Sauerstoffs in den organischen Materien beschreiben; für dieses Verfahren ist es vollkommen gleichgültig, ob die Substanz Stickstoff enthält oder nicht, — darauf werde ich das complicirtere Verfahren, welches erlaubt auch den Stickstoff zu bestimmen, kennen lehren.

1. Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs.

Man füllt ein an beiden Enden offenes Verbrennungsrohr von 70—80 Centimeter Länge in folgender Weise. (Siehe Tafel I. Fig. 1.)

1) Eine Schicht von circa 20 Centim. mit Kupferdrehspänen (z).

2) Eine Länge von 20 Centim. mit kleinen Porcellanstückchen, welche vorher mit Salzsäure gewaschen und dann geglüht worden sind (x).

3) Eine Schicht von etwa 25 Centim. mit stark geglühtem grobkörnigem Kupferoxyd (c). Die einzelnen Körnchen haben die Grösse des Buchweizens und sind durch Sieben von dem feineren Pulver befreit. Man kann vor und hinter diese Lage einen kleinen Asbeststopfen einschieben.

4) Die in einem Schiffchen von Glas, Porcellan oder Platin, oder bei flüchtigen Substanzen in einem kleinen Glaskügelchen, abgewogene zu analysirende Substanz. Man führt dieselbe mit einem Glasstabe bis auf eine Entfernung von 5 Centim. hinter das Kupferoxyd ein (e). Hat man schwer verbrennliche Substanzen zu analysiren, so kann man sie mit Kupferoxyd mischen, ehe man sie in dem Schiffchen einführt.

5) In einer Entfernung von 6—7 Centim. nach hinten befindet sich ein zweites Schiffchen, welches ein bekanntes Gewicht jodsauren Silberoxydes enthält.

Bei Ausführung dieser Methode bedarf man eines Stromes reinen Wasserstoffgases, sowie eines Stromes reinen Stickstoffs. Diese Gase werden geliefert durch den constanten Entwicklungsapparat für Wasserstoff A (Taf. I.) und durch den mit Stickstoff gefüllten Gasometer B, welche durch einen Hahn vereinigt sind. Um die Gase zu reinigen lässt man sie zuerst durch eine mit Kupferdrehspänen gefüllte Röhre, welche man während des ganzen Versuches im Glühen erhält, darauf durch zwei U-förmige Röhren streichen, von denen die erste Bimsstein enthält, welcher mit Schwefelsäure getränkt worden ist, während die andere zur Hälfte mit Natronkalk, zur andern Hälfte mit Chlorcalcium

gefüllt ist; die zweite U-förmige Röhre ist mit dem Verbrennungsrohr OO verbunden.

Ehe man die zur Absorption des Wassers und der Kohlensäure bestimmten Apparate vorlegt, erhitzt man den hintern Theil des Rohres bis ein wenig über die Schichte der Kupferdrehspäne und leitet einen langsamen Strom von Wasserstoff durch die Röhre, um die Gewissheit zu erlangen, dass in dem metallischen Kupfer keine oxydirten Stellen sind. Man verdrängt darauf das Wasserstoffgas durch Stickstoff und erhitzt, indem man einen schwachen Gasstrom unterhält, denjenigen Theil der Röhre, in welchem sich das Porzellan *) und das Kupferoxyd befinden.

Das Chlorcalciumrohr i und der Kaliapparat k werden durch einen wohlgetrockneten Stopfen mit dem Verbrennungsrohre verbunden.

Analysirt man stickstofffreie Substanzen oder auch stickstoffhaltige, in welchen man aber nicht durch eine einzige Verbrennung sowohl den Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff als auch den Stickstoff zu bestimmen wünscht, so ist der Apparat bei der punktirten Linie xx beendet. Nachdem man eine Zeit lang den Gasstrom durch den Apparat hat streichen lassen, wägt man die Absorptionsapparate. Der Stickstoffstrom hat nur den Zweck, den ganzen Apparat mit diesem Gase zu füllen und die Kalilösung damit zu sättigen; es ist diess eine Vorsichtsmaassregel, welche bei allen Versuchen beobachtet worden ist. Nachdem man die gewogenen Absorptionsapparate wieder an ihre Stelle gebracht hat, erhitzt man mit grosser Vorsicht, indem man langsam das Register schiebt, die zu analysirende Substanz, dabei fortwährend einen langsamen Gasstrom von Stickstoff unterhaltend. Sobald die Substanz ganz verbrannt oder wenigstens vollständig verkohlt ist, schreitet man zu der sehr allmählichen Erhitzung des jodsauren Silberoxydes; der entwickelte Sauerstoff verbrennt die kleinen Kohlenpartikelchen und oxydirt das aus der Reduction des Kupferoxydes entstandene Kupfer; was an Sauerstoff übrig bleibt, wird durch die Schicht Kupferdrehspäne z zurückgehalten. Nachdem das jodsaure Silberoxyd

---

*) Das Porzellan dient allein dazu, das Kupfer von dem Kupferoxyd zu trennen. Mit dem Ofen, welchen ich in den Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 90, p. 25, beschrieben habe, ist man im Stande einen bestimmten Theil der Röhre zu erhitzen, und hiermit so langsam als man wünscht fortzuschreiten. Dieses Resultat wird mit Hülfe eines kleinen Registers erhalten, welches man über das Drahtnetz des Ofens fortschiebt und dessen Länge etwas grösser ist als die der Abtheilungen des Kamins.

vollkommen zersetzt ist, lässt man noch einige Zeit einen schwachen Stickstoffstrom den Apparat durchstreichen; darauf entfernt man die Absorptionsapparate, um sie zu wägen. Man schliesst jetzt nach und nach die Hähne des Ofens bis auf diejenigen, welche die Kupferdrehspäne z erhitzen; ohne den Stickstoffstrom zu unterbrechen wartet man bis das Kupferoxyd wieder vollkommen erkaltet ist, worauf man ein neues gewogenes Chlorcalciumrohr vorlegt. Man ersetzt jetzt den Stickstoffstrom durch einen Strom Wasserstoffgas, um das an der Oberfläche der Kupferdrehspäne gebildete Kupferoxyd zu reduciren; der Sauerstoff, welcher darin enthalten ist, findet sich condensirt in Form von Wasser, welches man durch Wägen der vorgelegten Chlorcalciumröhre bestimmt. Das so gefundene Wasser setzt den Analysirenden in Stand, die Menge Sauerstoff zu berechnen, welche das jodsaure Silberoxyd m e h r enthielt, als zur vollständigen Verbrennung der organischen Substanz erfordert wurde, d. h. in anderen Worten, zu ihrer Umwandlung in Kohlensäure und Wasser.

Nachdem man mit Hülfe eines Drahtes die Schiffchen aus der Verbrennungsröhre gezogen hat, ist diese zu einer neuen Analyse vorbereitet.

Aus der ziemlich grossen Anzahl von Analysen, welche ich nach dieser Methode ausgeführt habe, werde ich einige mittheilen, theils um den Grad der Genauigkeit, dessen das Verfahren fähig ist, theils um die Methode der Berechnung der Analyse zu zeigen.

1) Genommen: 0,452 Grm. trockne Oxalsäure und 1,256 Grm. trocknes jodsaures Silberoxyd. Erhalten:

Kohlensäure 0,443, hierin C 0,1208 und Θ 0,3222
Wasser 0,090 » H 0,010 » Θ 0,080
Das zuletzt erhaltene Wassér wog 0,1495, woher Θ 0,133.

Wie wir vorhin anführten, liefert das jodsaure Silberoxyd im Mittel 16,92 Proc. Sauerstoff; 1,256 Grm. daher 0,2125 Θ. Hiernach ist es leicht die Menge des in der Oxalsäure enthaltenen Sauerstoffs zu berechnen.

Θ enthalten in der $C\Theta_2$	0,3222
Θ » im $H_2\Theta$	0,0800
Θ » » $H_2\Theta$	0,1330
	0,5352
Hiervon muss man abziehen Θ aus $AgJ\Theta_3$	0,2125
Rest für Θ aus der Oxalsäure	0,3227.

Man findet hieraus folgende procentische Zusammensetzung der Oxalsäure:

	Gefunden.	Berechnet.
$Є_2$	26,73	26,66
H_2	2,21	2,23
$Θ_4$	71,39	71,11
	100,33	100,00.

2) Genommen: 0,493 Grm. trockne Harnsäure und 4,125 Grm. trocknes jodsaures Silberoxyd, welche 0,6979 Grm. Sauerstoff liefern. Erhalten:

Kohlensäure 0.643, hierin Є 0,1754 und Θ 0,4676
Wasser 0,107 » H 0,0119 » Θ 0,0951
Das zuletzt erhaltene Wasser wog 0,309, hierin Θ 0,2747.

Hieraus berechnet sich der Sauerstoffgehalt der Harnsäure wie folgt:

Θ enthalten in der $ЄΘ_2$	0,4676
Θ » im $H_2Θ$	0,0951
Θ » » $H_2Θ$	0,2747
	0,8374
Hiervon muss man abziehen Θ aus $AgJΘ_3$	0,6979
Θ aus der Harnsäure	0,1395

Die procentische Zusammensetzung findet man demnach:

	Gefunden.	Berechnet.
$Є_5$	35,58	35,71
H_4	2,41	2,38
N_4	—	33,33
$Θ_3$	28,30	28,58

2. Gleichzeitige Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs.

Will man diese Elemente in einer und derselben Portion der Substanz *) bestimmen, was die geringe Menge der vorhandenen Substanz nöthig machen kann, so wird es mit Hülfe dieser Methode, welche man nur dahin abändert, den Stickstoff zu gleicher Zeit be-

*) Man kann selbstverständlich, wenn die organische Substanz unorganische (unverbrennliche) Materien enthält, dieselben bestimmen, wenn man vor und nach dem Versuch das Schiffchen wägt.

stimmen zu können, möglich dieses Ziel zu erreichen. Ich schlage zu diesem Zwecke das alte Verfahren von Gay-Lussac zur Bestimmung des Stickstoffs vor; ein Verfahren, welches in der That noch die besten Resultate gibt, wenn man die nöthigen Correctionen anbringt, welche ich schon vor 18 Jahren empfohlen habe *). Ich bediene mich heute nur eines viel einfacheren Apparates, den ich in Anbetracht der vielen Vortheile, welche er bietet, beschreiben zu sollen glaube: er passt vollkommen zu allen Gasanalysen; macht gewisse Correctionen überflüssig; er kann mit Leichtigkeit in einem cylindrischen, mit Wasser gefüllten Glasgefässe hergerichtet werden, was nach Belieben die Temperatur des Gases und des Quecksilbers zu regeln erlaubt; endlich erfordert er nur eine minimale Quantität Quecksilber und veranlasst keinerlei Verlust an diesem Metalle.

Zwei Röhren M und N (Fig. II) von gleichem Durchmesser und an beiden Enden verengt sind durch eine starke Kautschukröhre **) mit einander verbunden. Die Röhre M ist in Cubikcentimeter ***) getheilt. Diese Röhre M, das Heberbarometer O, das Thermometer T und das Spiegelglas QQ, auf welchem eine Theilung in Millimeter eingeschnitten ist, sind auf einem Brette befestigt. Die Röhre N dagegen ist an einem starken seidenen Faden frei aufgehängt. Der Faden windet sich, nachdem er über die Rolle S gelaufen ist, auf eine mit einem Sperrhaken versehene Spule auf; man kann so aus grosser Entfernung die Höhe des Rohres N reguliren. Die Ablesungen geschehen mit einem Fernrohre oder Kathetometer.

Man giesst in den an beiden Enden geöffneten Apparat Quecksilber, bis die beiden Röhren M und N etwa zur Hälfte damit angefüllt sind. Durch Heben der Röhre N kann man das Quecksilber in M bis zur oberen Oeffnung steigen lassen, sowie man umgekehrt diese Röhre ganz vom Quecksilber entleeren kann, indem man N senkt. Wünscht man die Röhre M zu reinigen, so braucht man nur unterhalb Z durch einen Quetschhahn abzuschliessen, um M von dem Apparat trennen zu können, welcher dann alles Quecksilber enthält.

---

*) Scheikundige Onderzoekingen gedaan in het Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool. Tome IV, p. 334.

**) Die von der Gesellschaft der Dünenwasser angewandten Kautschukschläuche sind umgeben von einer Lage Leinenzeug und widerstehen einem Drucke von mehreren Atmosphären.

***) Die Röhre M kann auch mit einer Millimeter-Theilung versehen sein, wozu man sich dann eine Calibrationstabelle anfertigen muss.

Ist die Röhre M ganz mit Quecksilber gefüllt, so verbindet man sie mit Hülfe des Kautschukschlauches SS *) mit dem Apparat Fig. I; alle Manipulationen bis zu dem Augenblick, wo die Verbrennung der Substanz beginnen sollte, sind vorher bereits ausgeführt worden, und ein Strom Stickstoff streicht langsam durch den Apparat. Sobald das Niveau des Quecksilbers in der Röhre den Punkt erreicht hat, an welchem die Theilungen beginnen, schliesst man den Apparat hinter dem Verbrennungsrohr durch eine Klemme bei b; man lässt nun das Rohr N soweit sinken, dass sich das Quecksilber etwa 200 MM. tiefer befindet, als in dem Rohre M. Hierauf löscht man alle Lampen und lässt den Apparat vollkommen erkalten, wodurch man zugleich erkennen kann, ob alle Verbindungen hermetisch schliessen. Während dieser Operationen und während man die Ablesungen macht, muss der Kaliapparat horizontal gestellt werden; er lässt so das Gas ungehindert durch, während in der gewöhnlichen Stellung die Communication an den Punkten n und m, sowie durch die alkalische Lösung unterbrochen ist; die aufsteigende Röhre vv ist mit Chlorcalcium, die zweite Röhre rr mit Stückchen von Kalihydrat gefüllt.

Sobald der Apparat vollkommen erkaltet ist, bestimmt man den Stand des Quecksilbers in der Röhre M, sowohl an der Theilung der Röhre selbst, als auch an der Scala des daneben befestigten Glases; man bestimmt auch an dieser letzteren Scala den Stand des Quecksilbers in der Röhre N, in den beiden Schenkeln des Barometers und liest endlich die Temperatur ab.

Man bringt hierauf das Quecksilber in den Röhren M und N auf beinahe gleiche Höhe, wartet eine halbe Stunde, darauf wiederholt man die soeben angeführten Ablesungen. Die Formel **)

$$V = \frac{T\,(b' - k')}{(b \pm k) - (b' - k')}$$

*) Ich will hier bemerken, dass ich in die Kautschukschläuche immer genau anschliessende Glasröhren einschiebe, denen ich die Biegung gebe, welche der Apparat erfordert; man vermeidet hierdurch nicht allein die Verstopfung der Schläuche durch den Druck, sondern diese Vorrichtung bietet bei volumetrischen Bestimmungen einen leicht einzusehenden Vortheil.

**) In dieser Formel bedeutet T die Differenz in CC. zwischen den beiden Ablesungen an der Röhre M, — b' Höhe des Barometers bei der ersten Ablesung; b dieselbe bei der zweiten Ablesung, — k' Differenz der Quecksilberniveaux in den Röhren M und N während der ersten Ablesung; k dieselbe bei der zweiten Beobachtung; diese letztere kann natürlich positiv, negativ oder = Null sein. — Es ist hier nicht nöthig eine Correction für die Tension des

gibt dann auf eine sehr einfache Weise das Gesammtvolum des im Apparate befindlichen Gases an, bei welchem nur noch die Correctionen für Barometerstand und Temperatur anzubringen sind.

Die Verbrennung der Substanz geschieht nun auf die gewöhnliche Weise, nur circulirt jetzt kein Stickstoffstrom in dem Apparat, da die Klemme b geschlossen bleibt. Für den Augenblick erhitzt man das jodsaure Silberoxyd noch nicht.

Nachdem die Verbrennung beendigt, lässt man den Apparat mehrere Stunden erkalten und macht darauf nochmals die oben beschriebenen Ablesungen. Die Differenz der abgelesenen Volume vor und nach der Verbrennung, an welchen man die barometrischen und thermometrischen Correctionen angebracht hat, gibt das Volum, also auch das Gewicht des in der Substanz enthaltenen Stickstoffs.

Man trennt jetzt den Apparat bei xx und öffnet die Klemme b, man erhitzt allmählich das Kupfer, das Porzellan und das Kupferoxyd in einem schwachen Strom von Stickgas; endlich erhitzt man langsam das jodsaure Silberoxyd und beendigt den Versuch wie vorher beschrieben.

Indem man so arbeitet, kann man in einem einzigen Versuch alle Stoffe bestimmen, welche eine organische Substanz bilden; es ist in jedem Falle aber besser, wenn man nicht zum Gegentheil gezwungen ist, durch eine erste Analyse Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu bestimmen und den Stickstoff durch eine besondere Analyse zu ermitteln.

3. Trocknen der Substanzen.

Um die zu analysirende Substanz und das jodsaure Silberoxyd in den Schiffchen zu trocknen, in welchen dieselben gewogen und in das Verbrennungsrohr eingeführt werden, habe ich einen einfachen Apparat construirt, welcher erlaubt, mehrere Schiffchen zu gleicher Zeit in einem trockenen Luftstrom einer bestimmten Temperatur auszusetzen.

In einem vertical aufgehängten kupfernen Gefässe sind drei Glasröhren eingekittet: zwei dieser Röhren sind an beiden Enden offen, die dritte, mittlere, hat die Form eines ⊥ und ihre drei Enden sind offen. Der verticale Arm dieser Röhre enthält ein kleines Thermo-

---

Wasserdampfes anzubringen, da das Gas getrocknet wurde und die Tension, welche durch die Kalilauge verursacht werden könnte, vernachlässigt werden kann.

meter, welches mittelst eines Stopfens so angebracht ist, dass sein Gefäss in den horizontalen Theil hineinragt; es ist somit derselben Temperatur ausgesetzt, wie die Schiffchen, welche man mittelst Glasstäben in die beiden andern Röhren einschiebt.

Die drei Röhren sind an der einen Seite mittelst Kautschukschläuchen mit einem Gefäss, welches mit ungelöschtem Kalk und Chlorcalcium gefüllt ist, verbunden; durch kupferne Hähne kann man den Luftstrom nach Belieben reguliren. Die drei andern Enden der Röhren sind auf gleiche Weise mit einer kleinen Flasche, welche concentrirte Schwefelsäure enthält, verbunden. Man kann so die Schnelligkeit des durchgehenden Luftstromes beurtheilen. Die Flasche selbst ist durch einen Kautschukschlauch, welcher mit einer Klemme versehen ist, mit einem Aspirator verbunden, auf welchen wir später zurückkommen werden. Man füllt das kupferne Gefäss mit Paraffin, einer Substanz, welche beim Schmelzen wasserklar wird, wodurch man in den Stand gesetzt ist, jede Farbenveränderung der trocknenden Substanz beobachten zu können.

Dieser Apparat, in welchem man mehrere Schiffchen zu gleicher Zeit trocknen kann, ist sehr bequem im Gebrauche, leicht zu reinigen und nicht leicht zerbrechlich.

Ich kann die Klemmschrauben, deren ich mich gewöhnlich bediene und welche in Fig. VI abgebildet sind, sehr empfehlen; sie erlauben einen Luftstrom mit äusserster Genauigkeit zu reguliren und die Beweglichkeit ihres unteren Armes gibt ihnen vor andern derartigen Vorrichtungen den Vortheil, dass man, um sie anzubringen, nicht genöthigt ist, schon hergestellte Verbindungen zu unterbrechen. Obschon zu meinem Trockenapparat jeder beliebige Aspirator gebraucht werden kann (z. B. der von mir früher beschriebene Rotationsaspirator*), so glaube ich doch hier einen ausserordentlich einfachen Apparat beschreiben zu sollen, welcher, sowohl Aspirator als Perspirator, für die Laboratorien, welche eine Wasserleitung besitzen, sehr bequem ist. Ich habe diesen Apparat, dessen Princip übrigens nicht neu ist und auf welches ich keine Ansprüche habe, während 8 Jahren im Laboratorium zu Amsterdam benutzt; als ich mein Privatlaboratorium zu Harlem einrichtete, habe ich dasselbe in folgender Weise hergestellt.

Im dritten Stock, ungefähr 13 Meter über dem Boden des Laboratoriums befindet sich ein Trichter von Glas (Fig. V), mit welchem

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XI, p. 19.

durch einen Kautschukstopfen zwei Metallröhren verbunden sind; die eine dieser Röhren, b, welche das Wasser in den Trichter einführt, krummt sich derart, dass der Flüssigkeitssäule eine spiralförmige Bewegung mitgetheilt wird; die andere Röhre, aa, die Saugröhre, endet ganz oben im Trichter. An seinem unteren Ende ist der Trichter mit einer Metallröhre verbunden, deren Durchmesser dreimal so gross als der Durchmesser der das Wasser zuführenden Röhre ist. Diese Röhre führt in das Laboratorium hinab und mündet am Boden eines grossen Ballons (Fig. IV); ihre untere Oeffnung ist schief abgeschnitten. Die beiden andern Röhren a und b führen gleichfalls durch das Laboratorium, so dass man ohne Umstände, mit Hülfe einer Klemme, das Wasser in den Trichter laufen lassen und so das Luftsaugen reguliren kann.

Der Hals des Ballons ist durch einen dreifach durchbohrten Kautschukstopfen hermetisch verschlossen. Die drei Durchbohrungen nehmen drei Röhren auf:

1) die Röhre cc, von der schon die Rede gewesen ist;

2) die Röhre dd, durch welche das Wasser aus dem Ballon ausgeführt wird; sie ist U-förmig gebogen und bildet einen Heber von etwa 3 Meter Höhe;

3) das Perspirationsrohr ee, in Verbindung mit einem Kautschukschlauch, welcher die Klemme p trägt, die zur Regulirung des Luftzutrittes dient.

Man versteht leicht, auf welche Weise der Apparat arbeitet: das Wasser, welches sich durch die Röhre b in den Trichter ergiesst, reisst durch die viel weitere Röhre c eine grosse Menge Luft mit, welche in dem Ballon angekommen sich durch eine Schicht Wasser abgeschlossen und unter dem Drucke der etwa 3 Meter hohen Wassersäule des Hebers befindet.

Es ist klar, dass bei weit und lange geöffneter Klemme sich der Ballon endlich ganz mit Wasser füllen wird; man muss daher von Zeit zu Zeit die Klemme p schliessen; der Ballon wird sich dann in wenigen Augenblicken vollständig entleeren.

Durch die luftsaugende Kraft dieses Apparates werden in meinem Laboratorium alle Trocknungen ausgeführt, während seine perspirirende Kraft zum Glasblasen und zum Glühen der Platintiegel, mit Hülfe der einfachen Lampe, welche in D dargestellt ist, benutzt wird.

Ueber die Zersetzung alkalihaltiger Silicate durch Chlorcalcium.

Von

L. R. v. Fellenberg *).

Der Zweck der Zersetzung oder Aufschliessung alkalihaltiger, durch Säuren unzersetzbarer Silicate ist meist die Darstellung der Alkalien in geeigneter Verbindung, sei's zur analytischen Mengenbestimmung, sei's auch zu praktischer Verwendung. Bei dieser Aufschliessung müssen selbstverständlich alkalihaltige Agentien ausgeschlossen und nur solche angewandt werden, welche eine Gewichtsbestimmung der Alkalien erlauben. Zu diesem Zwecke sind gewöhnlich energisch wirkende Körper, wie Fluorwasserstoffsäure, oder die alkalischen Erden, Baryt- und Kalkerde, bei hohen Temperaturen angewandt worden. Auch das Bleioxyd, welches mit Silicaten so leicht zu einem leicht zersetzbaren Glase zusammenschmilzt, ist im Gebrauche gewesen, aber verlassen worden, wegen der Gefahr der Zerstörung der Platingefässe durch reducirtes Blei, oder der irdenen Gefässe direct durch das Bleioxyd.

Die Kalk- und Baryterde können bei analytischen Arbeiten wohl angewandt werden, erfordern aber äusserst hohe Temperaturgrade, welche nur durch Essenfeuer zu erlangen sind und die Gefahr der Verflüchtigung der Alkalien mit sich führen. Baryterdehydrat verlangt die Anwendung von Silbertiegeln, welche auch ihre Unannehmlichkeiten haben.

Die Fluorwasserstoffsäure und das in jüngster Zeit auch empfohlene Fluor-Ammonium sind vortreffliche analytische Reagentien, erfordern aber kostbare Apparate und können nur bei wissenschaftlichen Untersuchungen Anwendung finden. — Wollte man aber auf eine schnelle und doch hinlänglich genaue Weise den Alkaligehalt von Silicaten, z. B. Feldspathen und ähnlichen Gesteinen, ermitteln, so war kein dazu taugliches Reagens vorhanden; oder man musste die bisher üblichen langen analytischen Methoden anwenden.

Nun steht in „Wöhler's Mineral-Analyse in Beispielen", zweite

*) Vom Verf. mitgetheilt.

Auflage, pag. 119, folgender Satz: „Um in durch Säuren nicht zer-„setzbaren Silicaten leicht den Alkaligehalt zu finden, soll man sie mit „5—6 Theilen kohlensaurem Kalk und etwa $^{3}/_{4}$ Salmiak vermischen „und glühen, worauf sich das Alkali durch Wasser ausziehen lässt." Diese Stelle bewog mich nun, diese neue und allem Anschein nach sehr leicht ausführbare Zersetzungsweise zu prüfen.

Da mir keine reinen alkalihaltigen Silicate und auch keine reine kohlensaure Kalkerde zu Gebote standen, so wandte ich an Platz der ersteren einen Gneis aus dem Bette der Kien auf der Tschingelalp, und an Stelle des kohlensauren Kalkes vorräthiges Kalkhydrat an, von dem ich eine äquivalente Menge nahm. Es wurden

18 Grm. Gneispulver }
54 » Kalkhydrat } genau gemischt
15 » Salmiak }

in einem hessischen Tiegel bis zum hellen Rothglühen erhitzt; nach dem Erkalten wurde die krümliche Masse mit Wasser ausgelaugt und die filtrirte Flüssigkeit, nach Ausfällung der Kalkerde durch kohlensaures Ammoniak, zur Trockne verdunstet, die Ammoniaksalze verjagt und der Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt und evaporirt. Es blieb ein Rückstand von 1,62 Grm. Chlorkalium, entsprechend 1,024 Grm. Kali oder 5,68 Proc.; dasselbe war etwas natronhaltig. Der ausgelaugte Glührückstand mit Salzsäure behandelt gelatinirte vollständig und gestand zu einer steifen, durchsichtigen, von Eisenchlorid gefärbten Gallerte. Die in oben citirter Stelle empfohlene Methode hatte sich also vorzüglich bewährt. —

Obiger Versuch wurde nur als ein vorläufiger, zur Orientirung dienender ausgeführt; sollte die Methode gut sein, so musste sie auch ohne Schaden in Platintiegeln sich ausführen lassen. Es wurde nun bei einer zweiten Probe vom vorigen Versuche herstammende reine kohlensaure Kalkerde angewendet, nämlich

1 Grm. Taviglianaz-Sandstein }
5 » kohlensaure Kalkerde } innig gemischt
0,8 » Salmiak }

in einem Platintiegel über der Weingeistlampe geglüht und nach dem Erkalten, wie oben angegeben, behandelt. Es wurden erhalten 4,93 Proc. Kali, statt 9,03 Proc., wie die Analyse dieses Steines ergeben hatte. Der Rückstand gelatinirte sehr wenig und enthielt unaufgeschlossenes Pulver, da der Stein nicht besonders porphyrisirt worden war.

Bei einer dritten Probe wurde ein schöner weisser Gneis von Mörill im Wallis auf's feinste porphyrisirt und durch heftiges Gelb-

glühen des aus der ersten Probe stammenden kohlensauren Kalkes ätzend gebrannte Kalkerde angewandt. Es wurde abgewogen

1 Theil Gneis
3 Theile Kalkerde } innig gemengt
1 Theil Salmiak

und über der Spinne bis zum Sintern bei der heftigsten Gelbgluth erhitzt.

Das Resultat war 9,32 Proc. Kali mit Spuren von Natron. Der Rückstand gelatinirte vollständig mit Salzsäure, so dass die Aufschliessung eine vollständige war.

Bei näherer Ueberlegung der Reactionen, welche bei dem Gemenge von Kalkerde und Salmiak vor sich gehen, war offenbar, dass Chlorcalcium und freie Kalkerde die wirksamen Agentien seien. Es wurde daher bei allen nachfolgenden Proben statt des Salmiakes und der Kalkerde reines Chlorcalcium, bald mit, bald ohne Zusatz von reiner Kalkerde angewandt, und folgender Weise verfahren: Das in Stücken approximativ abgewogene Chlorcalcium wurde im Platintiegel zum ruhigen Schmelzen gebracht und die innere Tiegelwand mit geschmolzenem Chlorcalcium überzogen; nach dem Erstarren wurde das abgewogene Gesteinspulver, das bei allen Proben auf's feinste porphyrisirt war, entweder allein, oder mit der Kalkerde auf's Innigste vermengt, auf das erstarrte Chlorcalcium gebracht und nun dieses allmählich zum Schmelzen erhitzt und hierauf während 10 Minuten bei der höchsten Gluth, welche die Spinne hervorzubringen vermag, die Schmelzung unterhalten. Nach dem Erkalten des Tiegels löst sich die geschmolzene Masse vollständig vom Tiegel ab, der dadurch nicht im Mindesten leidet. Der Tiegel wird mit kochendem Wasser ausgespült, die geschmolzene Masse mit kochendem Wasser aufgeweicht und der Rückstand zuletzt auf dem Filter gewaschen, bis das Waschwasser angesäuerte Silberlösung nicht mehr trübt. Das von freier Kalkerde alkalisch reagirende Filtrat enthält nur Kalkerde und die Alkalien, da die im Gesteine vorhandenen Basen: Thonerde, Eisenoxyd, Magnesia u. s. w., durch die freie Kalkerde ausgefällt, bei'm Rückstand sich befinden. Das Filtrat wird durch kohlensaures und oxalsaures Ammoniak vollständig ausgefällt, filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdunstet und die Chloralkalien dem Gewichte nach bestimmt. Der Rückstand gelatinirt mit Salzsäure und zeigt eine vollständige Zersetzung an.

Nach dieser Methode wurden folgende Proben ausgeführt, deren Resultate ergaben:

1 Grm. Gneis vom kleinen Schreckhorn
3 » Chlorcalcium
0,5 » Kalkerde } 8.95 Proc. Kali.

1 Grm. Taviglianaz-Sandstein
2,5 » Chlorcalcium
0,5 » Kalkerde } 8,97 Proc. Kali, statt 9,03, wie die Analyse ergeben.

1,0 Grm. Gneis von Mörill
3,0 » Chlorcalcium
0,5 » Kalkerde } 9,54 Proc. Kali.

1,0 Grm. Granit von der Grimsel
2,5 » Chlorcalcium
0,5 » Kalkerde } 8,78 Proc. Kali mit viel Natron.

2,0 Grm. Granit von der Grimsel
5,0 » Chlorcalcium } 8,40 Proc. Kali mit Natr

Da die beiden letzten Bestimmungen wegen des bedeut Natrongehaltes unsicher waren, so wurden die Chloralkalien der b letzten Proben vereinigt und in denselben das Chlor mit gr Schärfe bestimmt und das Kali und Natron durch indirecte An auf 5,0 Proc. Kali und 2,85 Proc. Natron gefunden, oder im Ve niss von 36,21 Proc. Natron und 63,79 Proc. Kali.

Da die in den Gneisen und Graniten vorkommenden Quar scheidungen bei der Aufschliessung der Gesteine auch verschwund sein schienen, so wurden noch zwei Proben mit feingeriebenem] krystall ausgeführt, nämlich:

1,0 Grm. Quarz und 1,0 Grm. Quarz
2,5 » Chlorcalcium 2,0 » Chlorcalcium
0,3 » Kalkerde zusammengeschmolzen.

Nach Auslaugung der geschmolzenen Masse mit Wasser wu die Rückstände mit Salzsäure behandelt; beide gelatinirten mit Säure, aber am vollständigsten die erste Probe, bei welcher freie I erde mitgewirkt hatte, so dass ein Zusatz von reiner Kalkerde, 25 bis 30 Proc., die Wirkung des Chlorcalciums in allen Fälle verstärken scheint.

Aus allen mitgetheilten Thatsachen scheint mir nun hervorzug dass Chlorcalcium, mit oder ohne Zusatz von reiner Kalkerde, alkalihaltigen, durch Säuren unzersetzbaren Silicate, bei Anwen hoher Temperatur, vollständig aufzuschliessen vermag, ja dass sie den Quarz in Form von Bergkrystall vollständig aufschliesst.

Sollte diese Zersetzungsmethode auch keine der bisher in Mineral-Analyse üblichen Aufschliessungsmethoden verdrängen, so

						Durchschnitt Volumen-Abnahme bei 1 Mm. Barometerst.
1,091625	1,09529	1,098955	1,10262	1,106285	1,10995	
829635	8324204	8352058	8379912	8407766	843562	
23,582	25,026	26,547	28,148	29,832	31,602	
23,550	24,988	26,505	28,101	29,781	31,548	
25	26	27	28	29	30	
1,2196	1,2262	1,2331	1,2401	1,2474	1,2548	0,0017
1,2156	1,2222	1,2290	1,2360	1,2432	1,2506	0,0017
1,2116	1,2182	1,2250	1,2319	1,2391	1,2464	0,0017
1,2076	1,2142	1,2209	1,2279	1,2350	1,2423	0,0017
1,2036	1,2102	1,2169	1,2238	1,2309	1,2382	0,0016
1,1997	1,2062	1,2129	1,2198	1,2269	1,2341	0,0016
1,1958	1,2023	1,2090	1,2158	1,2228	1,2301	0,0016
1,1919	1,1984	1,2050	1,2118	1,2188	1,2260	0,0016
1,1881	1,1945	1,2011	1,2079	1,2149	1,2220	0,0016
1,1842	1,1907	1,1972	1,2040	1,2109	1,2180	0,0016
1,1804	1,1868	1,1934	1,2001	1,2070	1,2141	0,0016
1,1766	1,1830	1,1895	1,1962	1,2031	1,2101	0,0016
1,1729	1,1793	1,1858	1,1924	1,1993	1,2063	0,0016
1,1692	1,1755	1,1820	1,1886	1,1954	1,2023	0,0016
1,1655	1,1718	1,1782	1,1848	1,1916	1,1985	0,0016
1,1619	1,1681	1,1745	1,1811	1,1878	1,1947	0,0016
1,1582	1,1644	1,1708	1,1773	1,1840	1,1909	0,0016
1,1546	1,1608	1,1671	1,1735	1,1802	1,1871	0,0015
1,1509	1,1571	1,1634	1,1699	1,1765	1,1833	0,0015
1,1473	1,1535	1,1598	1,1662	1,1728	1,1795	0,0015
1,1438	1,1499	1,1562	1,1626	1,1691	1,1758	0,0015
1,1402	1,1464	1,1526	1,1589	1,1654	1,1722	0,0015
1,1367	1,1428	1,1490	1,1553	1,1619	1,1686	0,0015
1,1332	1,1393	1,1454	1,1518	1,1583	1,1649	0,0015
1,1297	1,1357	1,1419	1,1482	1,1547	1,1613	0,0015
1,1263	1,1323	1,1383	1,1447	1,1511	1,1577	0,0015
1,1228	1,1288	1,1348	1,1411	1,1475	1,1541	0,0015
1,1194	1,1254	1,1314	1,1376	1,1440	1,1505	0,0015
1,1160	1,1219	1,1279	1,1342	1,1405	1,1470	0,0014
1,1126	1,1185	1,1245	1,1307	1,1370	1,1434	0,0014
1,1092	1,1151	1,1211	1,1272	1,1335	1,1400	0,0014
1,1059	1,1118	1,1177	1,1238	1,1301	1,1366	0,0014
1,1026	1,1084	1,1144	1,1206	1,1267	1,1331	0,0014
1,0993	1,1051	1,1110	1,1171	1,1233	1,1297	0,0014
1,0960	1,1018	1,1077	1,1137	1,1199	1,1263	0,0014
1,0928	1,0985	1,1044	1,1104	1,1166	1,1229	0,0014
1,0895	1,0953	1,1012	1,1071	1,1132	1,1195	0,0014
1,0863	1,0920	1,0978	1,1038	1,1099	1,1162	0,0014
1,0831	1,0888	1,0946	1,1005	1,1066	1,1129	0,0013
1,0799	1,0856	1,0914	1,0973	1,1034	1,1096	0,0013
1,0767	1,0824	1,0881	1,0941	1,1001	1,1063	0,0013
1,0736	1,0792	1,0849	1,0908	1,0969	1,1030	0,0013
1,0705	1,0761	1,0818	1,0876	1,0936	1,0998	0,0013
1,0674	1,0729	1,0786	1,0845	1,0905	1,0966	0,0013
1,0643	1,0698	1,0755	1,0813	1,0873	1,0934	0,0013
1,0612	1,0667	1,0724	1,0782	1,0841	1,0902	0,0013
1,0581	1,0637	1,0693	1,0750	1,0809	1,0870	0,0013
1,0551	1,0606	1,0662	1,0719	1,0778	1,0838	0,0013
1,0521	1,0576	1,0631	1,0680	1,0747	1,0807	0,0013
0,00060	0,00062	0,00063	0,00064	0,00066	0,00067	

1,091625	1,09529	1,098955	1,10262	1,106285	1,10995	Durchschnitt Volumen-Abnahme bei 1 Mm. Barometerst.
829635	8324204	8352058	8379912	8407766	843562	
23,582	25,026	26,547	28,148	29,832	31,602	
23,550	24,988	26,505	28,101	29,781	31,548	
25	26	27	28	29	30	
1,2196	1,2262	1,2331	1,2401	1,2474	1,2548	0,0017
1,2156	1,2222	1,2290	1,2360	1,2432	1,2506	0,0017
1,2116	1,2182	1,2250	1,2319	1,2391	1,2464	0,0017
1,2076	1,2142	1,2209	1,2279	1,2350	1,2423	0,0017
1,2036	1,2102	1,2169	1,2238	1,2309	1,2382	0,0016
1,1997	1,2062	1,2129	1,2198	1,2269	1,2341	0,0016
1,1958	1,2023	1,2090	1,2158	1,2228	1,2301	0,0016
1,1919	1,1984	1,2050	1,2118	1,2188	1,2260	0,0016
1,1881	1,1945	1,2011	1,2079	1,2149	1,2220	0,0016
1,1842	1,1907	1,1972	1,2040	1,2109	1,2180	0,0016
1,1804	1,1868	1,1934	1,2001	1,2070	1,2141	0,0016
1,1766	1,1830	1,1895	1,1962	1,2031	1,2101	0,0016
1,1729	1,1793	1,1858	1,1924	1,1993	1,2063	0,0016
1,1692	1,1755	1,1820	1,1886	1,1954	1,2023	0,0016
1,1655	1,1718	1,1782	1,1848	1,1916	1,1985	0,0016
1,1619	1,1681	1,1745	1,1811	1,1878	1,1947	0,0016
1,1582	1,1644	1,1708	1,1773	1,1840	1,1909	0,0016
1,1546	1,1608	1,1671	1,1735	1,1802	1,1871	0,0015
1,1509	1,1571	1,1634	1,1699	1,1765	1,1833	0,0015
1,1473	1,1535	1,1598	1,1662	1,1728	1,1795	0,0015
1,1438	1,1499	1,1562	1,1626	1,1691	1,1758	0,0015
1,1402	1,1464	1,1526	1,1589	1,1654	1,1722	0,0015
1,1367	1,1428	1,1490	1,1553	1,1619	1,1686	0,0015
1.1332	1,1393	1,1454	1,1518	1,1583	1,1649	0,0015
1.1297	1,1357	1,1419	1,1482	1,1547	1,1613	0,0015
1,1263	1,1323	1,1383	1,1447	1,1511	1,1577	0,0015
1,1228	1,1288	1,1348	1,1411	1,1475	1,1541	0,0015
1,1194	1,1254	1,1314	1,1376	1,1440	1,1505	0,0015
1.1160	1,1219	1,1279	1,1342	1,1405	1,1470	0,0014
1,1126	1,1185	1,1245	1,1307	1,1370	1,1434	0,0014
1,1092	1,1151	1,1211	1,1272	1.1335	1,1400	0,0014
1,1059	1,1118	1,1177	1,1238	1,1301	1,1366	0,0014
1,1026	1,1084	1,1144	1,1206	1,1267	1,1331	0,0014
1,0993	1,1051	1,1110	1,1171	1,1233	1,1297	0,0014
1,0960	1,1018	1,1077	1,1137	1,1199	1,1263	0,0014
1,0928	1,0985	1,1044	1,1104	1,1166	1,1229	0,0014
1,0895	1,0953	1,1012	1,1071	1,1132	1,1195	0,0014
1.0863	1,0920	1,0978	1,1038	1,1099	1,1162	0,0014
1.0831	1,0888	1,0946	1,1005	1,1066	1,1129	0,0013
1,0799	1,0856	1,0914	1,0973	1,1034	1,1096	0,0013
1,0767	1,0824	1,0881	1,0941	1,1001	1,1063	0,0013
1,0736	1,0792	1,0849	1,0908	1,0969	1,1030	0,0013
1,0705	1.0761	1,0818	1,0876	1,0936	1,0998	0,0013
1,0674	1,0729	1,0786	1,0845	1,0905	1,0966	0,0013
1,0643	1,0698	1,0755	1,0813	1,0873	1,0934	0,0013
1.0612	1,0667	1,0724	1,0782	1,0841	1,0902	0,0013
1.0581	1,0637	1,0693	1,0750	1,0809	1,0870	0,0013
1,0551	1,0606	1,0662	1,0719	1,0778	1,0838	0,0013
1,0521	1,0576	1,0631	1,0680	1,0747	1,0807	0,0013
0,00060	0,00062	0,00063	0,00064	0,00066	0,00067	

n,*) Zahl aus der Tabelle, gefunden unter dem (Barometerstand plus Tension) und gleicher Temperatur des gegebenen Volumens;

z,*) Zahl aus der Tabelle, gefunden unter dem (Barometerstand plus Tension) und gleicher Temperatur des gesuchten Volumens;

1,006 ist das Volumen von 1 CC. Gas trocken bei 760 Mm. Barometerstand und 0° Temperatur, auf seinen normalen Stand feucht berechnet.

Unter Normalstand wird ein Druck von 760 Mm. Barometerstand bei 0° Temperatur verstanden. Ob feuchter oder trockener Zustand wird besonders erwähnt.

Unter „beliebigem Stande" wird irgend ein Barometerstand und Temperatur angenommen, ob feuchter oder trockener Zustand wird jedesmal besonders erwähnt.

In der Berechnung der Tabelle ist die Tension nach Magnus angenommen.

1 Linie gleich 2,255 Mm.

I. Ein Gasvolumen von beliebigem Stande auf seinen normalen Stand zu reduciren.

Es sind hierbei folgende Fälle möglich:

a) Gasvolumen von beliebigem Stande feucht, auf seinen Normalstand trocken zu reduciren.

$$x = \frac{m}{v}; \; m = 1000 \text{ CC. bei } 27''2''' \text{ Bar., } 15° \text{ C. feucht;}$$

$$x = \frac{1000}{1,1094} = 901,388 \text{ CC. normal trocken.}$$

b) Gasvolumen von beliebigem Stande feucht auf seinen Normalstand feucht zu reduciren.

$$x = \frac{m\, 1,006}{v}; \; m = 1000 \text{ CC. bei } 27''2''' \text{ Bar. } 15° \text{ C. feucht;}$$

$$x = \frac{1000 \times 1,006}{1,1094} = 906,796 \text{ CC. normal feucht.}$$

*) Man addire also zum Barometerstand des gegebenen resp. des gesuchten Volumens die der Temperatur desselben entsprechende Tension, gehe mit dieser Zahl als Barometerstand und mit der Temperatur des gegebenen resp. gesuchten Volumens in die Tabelle; die hier gefundene Zahl setze man für n resp. z.

sie eine reinliche, schnell ausführbare Probe auf Alkalien dar, welche geeignet sein dürfte, in vielen praktischen Fällen Anwendung zu finden, namentlich bei den jetzigen Bestrebungen der Alpenwirthschaftschemiker, welche die Natur nach Alkalien in allen Richtungen durchstöbern. — Zum Schlusse noch die Bemerkung, dass die Platintiegel, welche zu diesen Aufschliessungen dienen, nicht im Geringsten darunter leiden. Die Anwendung des Chlorcalciums zur Zersetzung der Silicate wird in vorliegender Arbeit nur als eine Vereinfachung der oben citirten Vorschrift mitgetheilt *).

Einfaches Verfahren Gasvolumina in allen möglichen Fällen, sowohl im feuchten wie trocknen Zustande zu reduciren.

Von

Otto Zabel in Quedlinburg.

Es sind bei diesen Reductionen zwölf verschiedene Fälle möglich, die man in folgende 3 Hauptabtheilungen mit je 4 Unterabtheilungen zerlegen kann.

Bei jedem einzelnen Falle ist sowohl die Formel zur Berechnung, wie auch ein Beispiel zu derselben angegeben.

In den Formeln bedeutet:

m, das zu reducirende gegebene Volumen, in allen Beispielen gleich 1000 CC.;

x, das gesuchte resp. das reducirte Volumen;

v, Zahl aus beigefügter Tabelle, gefunden unter dem gleichen Barometerstand und der Temperatur des gegebenen Volumens m;

y, Zahl aus der Tabelle, gefunden unter dem gleichen Barometerstand und der Temperatur des gesuchten Volumens x;

---

*) Ich bemerke zu obiger Mittheilung, dass die Anwendung des Chlorcalciums, wie auch die der oben genannten Mischung von kohlensaurem Kali und Salmiak zur Aufschliessung der Silicate schon 1853 von L. Smith empfohlen worden ist (Sillim. Amer. J. 1853, Vol. 16. 53; Journ. f. prakt. Chem. 60. 244; Fresenius, quant. An., 5. Aufl., S. 377.) R. F.

a) Gasvolumen von beliebigem Stande trocken auf das Volumen von einem andern beliebigen Stand trocken.

$x = \frac{zm}{n}$; m = 1000 CC. bei 29″2‴ Bar. 25° C. trocken;

$x = \frac{1000 \cdot 1,0903}{1,0508} = 1037,59$ CC. bei 27″2‴ Bar. 15° C. trocken.

b) Gasvolumen von beliebigem Stande trocken auf einen andern beliebigen Stand feucht zu reduciren.

$x = \frac{ym}{n}$; m = 1000 CC. bei 29″2‴ Bar. 25° C. trocken;

$x = \frac{1000 \cdot 1,1094}{1,0508} = 1055,76$ CC. bei 27″2‴ Bar. 15° C. feucht.

c) Gasvolumen von beliebigem Stande feucht auf einen andern beliebigen Stand trocken zu reduciren.

$x = \frac{mz}{v}$; m = 1000 CC. bei 29″3‴ Bar. 25° C. feucht;

$x = \frac{1000 \cdot 1,0903}{1,0799} = 1009,63$ CC. bei 27″2‴ Bar. 15° C. trocken.

d) Gasvolumen von beliebigem Stande feucht auf einen andern beliebigen Stand feucht zu reduciren.

$x = \frac{my}{v}$; m = 1000 CC. bei 29″3‴ Bar. 25° C. feucht;

$x = \frac{1000 \cdot 1,1094}{1,0799} = 1027,32$ CC. bei 27″2‴ Bar. 15° C. feucht.

Ueber die Bestimmung der in der Ackerkrume enthaltenen löslichen Stoffe *).

Von

Dr. Alph. Cossa,

Prof. der Chemie an dem technischen Institute zu Pavia.

Die Bestimmung der Menge und der Beschaffenheit der in der Ackerkrume enthaltenen, in Wasser löslichen Stoffe gehört ohne Zwei-

*) Aus dem Italienischen übersetzt von der Redaction.

fel zu den analytischen Processen, welche unumgänglich nothwendig sind, um über die Natur der verschiedenen Bodenarten ein richtiges Urtheil zu fällen. In der That kann man nur auf der Grundlage dieser Bestimmung die Summe der nährenden Bestandtheile kennen lernen, welche in dem Boden in einem solchen Zustande enthalten sind, dass sie von den Wurzeln der Pflanzen absorbirt werden können; sei es nun, dass diese sie im Zustande der Lösung aufsaugen, sei es, dass die Pflanzen, wie v. Liebig annimmt, vermittelst der Saugwerkzeuge der Wurzeln jedesmal die nährenden Substanzen auflösen, mit welchen sie sich in unmittelbarer Berührung befinden *).

Soll die Bestimmung der löslichen Bestandtheile genaue Resultate liefern, so ist es nöthig, dass sie unter solchen Umständen ausgeführt werde, die sich den Vorgängen möglichst annähern, durch welche in der Natur das Wasser einen Theil der organischen und mineralischen Bestandtheile der Ackerkrume löst. Aber doch geht man nur allzuoft nicht mit dieser Vorsicht an eine solche Bestimmung. In Folge der mangelhaften Methoden, welche man bei diesen Untersuchungen befolgt, können die Resultate der chemischen Analyse keineswegs zur Grundlage eines genauen Urtheils über die Natur und folglich über die relative Ertragsfähigkeit der verschiedenen Bodenarten dienen.

Viele Schriftsteller über landwirthschaftliche Chemie rathen an, man solle, um die Menge der löslichen Bestandtheile zu bestimmen, die Bodenprobe, welche man analysiren will, mit siedendem destillirtem Wasser erschöpfen, die so erhaltene Lösung nach und nach zur Trockne verdampfen und den Rückstand wägen. Gegen diesen Vorschlag lässt sich erstlich einwenden, dass es, wie sich aus den Untersuchungen Hoffmann's **) ergibt, wenn nicht unmöglich, wenigstens äusserst schwierig ist, eine Erde im eigentlichen Sinne mit Wasser zu erschöpfen. Ich habe mehrmals 500 Grm. Erde von verschie-

---

*) v. Liebig (Ueber das Verhalten der Ackerkrume zu den in Wasser löslichen Nahrungsmitteln der Pflanzen, München 1858) sprach die Meinung aus, dass die in dem Boden enthaltenen löslichen Bestandtheile, bevor sie von den Pflanzen absorbirt werden, mit einigen von den Bodenbestandtheilen eine Art von chemischer Verbindung eingehen, vermöge deren sie ihre Löslichkeit verlieren, und mit derselben auch ihre Fähigkeit in den Boden überzugehen und in demselben zu circuliren. Ueber diese neue Theorie des berühmten deutschen Chemikers sind die Vertreter der Pflanzenphysiologie noch getheilter Ansicht.

**) Ueber Qualität und Quantität der durch Wasser aufnehmbaren Bodenstoffe — Jahresbericht über die Fortschritte der Agrikulturchemie Bd. VI, p. 7.

a) Gasvolumen von beliebigem Stande trocken auf das Volumen von einem andern beliebigen Stand trocken.

$$x = \frac{zm}{n}; \quad m = 1000 \text{ CC. bei } 29''2''' \text{ Bar. } 25^\circ \text{ C. trocken};$$

$$x = \frac{1000 \,.\, 1{,}0903}{1{,}0508} = 1037{,}59 \text{ CC. bei } 27''2''' \text{ Bar. } 15^\circ \text{ C.}$$

trocken.

b) Gasvolumen von beliebigem Stande trocken auf einen andern beliebigen Stand feucht zu reduciren.

$$x = \frac{ym}{n}; \quad m = 1000 \text{ CC. bei } 29''2''' \text{ Bar. } 25^\circ \text{ C. trocken};$$

$$x = \frac{1000 \,.\, 1{,}1094}{1{,}0508} = 1055{,}76 \text{ CC. bei } 27''2''' \text{ Bar. } 15^\circ \text{ C.}$$

feucht.

c) Gasvolumen von beliebigem Stande feucht auf einen andern beliebigen Stand trocken zu reduciren.

$$x = \frac{mz}{v}; \quad m = 1000 \text{ CC. bei } 29''3''' \text{ Bar. } 25^\circ \text{ C. feucht};$$

$$x = \frac{1000 \,.\, 1{,}0903}{1{,}0799} = 1009{,}63 \text{ CC. bei } 27''2''' \text{ Bar. } 15^\circ \text{ C.}$$

trocken.

d) Gasvolumen von beliebigem Stande feucht auf einen andern beliebigen Stand feucht zu reduciren.

$$x = \frac{my}{v}; \quad m = 1000 \text{ CC. bei } 29''3''' \text{ Bar. } 25^\circ \text{ C. feucht};$$

$$x = \frac{1000 \,.\, 1{,}1094}{1{,}0799} = 1027{,}32 \text{ CC. bei } 27''2''' \text{ Bar. } 15^\circ \text{ C.}$$

feucht.

Ueber die Bestimmung der in der Ackerkrume enthaltenen löslichen Stoffe *).

Von

Dr. Alph. Cossa,

Prof. der Chemie an dem technischen Institute zu Pavia.

Die Bestimmung der Menge und der Beschaffenheit der in der Ackerkrume enthaltenen, in Wasser löslichen Stoffe gehört ohne Zwei-

*) Aus dem Italienischen übersetzt von der Redaction.

fel zu den analytischen Processen, welche unumgänglich nothwendig sind, um über die Natur der verschiedenen Bodenarten ein richtiges Urtheil zu fällen. In der That kann man nur auf der Grundlage dieser Bestimmung die Summe der nährenden Bestandtheile kennen lernen, welche in dem Boden in einem solchen Zustande enthalten sind, dass sie von den Wurzeln der Pflanzen absorbirt werden können; sei es nun, dass diese sie im Zustande der Lösung aufsaugen, sei es, dass die Pflanzen, wie v. Liebig annimmt, vermittelst der Saugwerkzeuge der Wurzeln jedesmal die nährenden Substanzen auflösen, mit welchen sie sich in unmittelbarer Berührung befinden *).

Soll die Bestimmung der löslichen Bestandtheile genaue Resultate liefern, so ist es nöthig, dass sie unter solchen Umständen ausgeführt werde, die sich den Vorgängen möglichst annähern, durch welche in der Natur das Wasser einen Theil der organischen und mineralischen Bestandtheile der Ackerkrume löst. Aber doch geht man nur allzuoft nicht mit dieser Vorsicht an eine solche Bestimmung. In Folge der mangelhaften Methoden, welche man bei diesen Untersuchungen befolgt, können die Resultate der chemischen Analyse keineswegs zur Grundlage eines genauen Urtheils über die Natur und folglich über die relative Ertragsfähigkeit der verschiedenen Bodenarten dienen.

Viele Schriftsteller über landwirthschaftliche Chemie rathen an, man solle, um die Menge der löslichen Bestandtheile zu bestimmen, die Bodenprobe, welche man analysiren will, mit siedendem destillirtem Wasser erschöpfen, die so erhaltene Lösung nach und nach zur Trockne verdampfen und den Rückstand wägen. Gegen diesen Vorschlag lässt sich erstlich einwenden, dass es, wie sich aus den Untersuchungen Hoffmann's **) ergibt, wenn nicht unmöglich, wenigstens äusserst schwierig ist, eine Erde im eigentlichen Sinne mit Wasser zu erschöpfen. Ich habe mehrmals 500 Grm. Erde von verschie-

---

*) v. Liebig (Ueber das Verhalten der Ackerkrume zu den in Wasser löslichen Nahrungsmitteln der Pflanzen, München 1858) sprach die Meinung aus, dass die in dem Boden enthaltenen löslichen Bestandtheile, bevor sie von den Pflanzen absorbirt werden, mit einigen von den Bodenbestandtheilen eine Art von chemischer Verbindung eingehen, vermöge deren sie ihre Löslichkeit verlieren, und mit derselben auch ihre Fähigkeit in den Boden überzugehen und in demselben zu circuliren. Ueber diese neue Theorie des berühmten deutschen Chemikers sind die Vertreter der Pflanzenphysiologie noch getheilter Ansicht.

**) Ueber Qualität und Quantität der durch Wasser aufnehmbaren Bodenstoffe — Jahresbericht über die Fortschritte der Agrikulturchemie Bd. VI, p. 7.

dener Beschaffenheit mit einer verhältnissmässig grossen Menge (zwanzig Liter) destillirten Wassers ausgelaugt, bin aber nie dazu gelangt, die Erde vollständig der in ihr enthaltenen löslichen Stoffe zu berauben. Ich erhielt vielmehr, wenn ich nachher diese Erden mit einer neuen Menge Wassers behandelte und die Flüssigkeit sorgfältig verdampfte, stets einen geringen Rückstand.

Die Hauptschwierigkeit, welche uns entgegentritt, wenn man aus den Erden alle in denselben enthaltenen löslichen Bestandtheile ausziehen will, hängt meiner Meinung nach von den folgenden beiden Ursachen ab:

1) Von der Eigenschaft, die den Erden mit andern porösen Substanzen gemeinsam ist, dass, wenn sich in den Wassern, welche durch dieselben sickern, etwa mineralische Substanzen gelöst finden, sie dieselben festhalten, beinahe wie es die thierische Kohle hinsichtlich der Farbstoffe thut. Diese zum ersten Male im Jahre 1848 von Way und Thompson hervorgehobene und nachher von Huxtable und Brustlein studirte Eigenschaft, welche man gewöhnlich das Absorptionsvermögen des Bodens nennt, ist es, auf welche sich v. Liebig hauptsächlich beruft, um seine kurz vorher erwähnte neue Theorie über das Verhalten der Wurzelfasern der Pflanzen zu den löslichen Bodenbestandtheilen zu unterstützen.

2) Von der langsamen aber fortwährenden Zersetzung der im Boden enthaltenen organischen Substanzen. — In Folge dieser Zersetzung werden erstlich einige an sich unlösliche Humusverbindungen, indem sie sich in ihrer Molecularstructur verändern, im Wasser löslich. Sodann theilen diese löslich gewordenen Substanzen, einmal durch die Kohlensäure, welche sie während ihrer Verwandlung entwickeln, namentlich aber durch eine ihnen eigenthümliche Eigenschaft, dem Wasser die Fähigkeit mit, manche Mineralstoffe zu lösen, die an sich unlöslich sind. Diese letzte Eigenschaft der kohlenstoffhaltigen organischen Bodenbestandtheile wird durch die Untersuchungen Rissler's *) nachgewiesen, die dann von mir bis zum Jahre 1859 wiederholt worden sind **).

Hinsichtlich der Anwendung des siedenden Wassers zum Ausziehen der löslichen Bodenbestandtheile hat Professor Gaetano Can-

*) Recherches sur le sol arable — Archive des sciences phys. et nat. — T. I. p. 305. Genéve 1858.

**) Considerazioni e ricerche sull' assorbimento delle radici. — Nuovo Cimento. Vol. IX. Pisa 1859.

toni neuerdings mit Recht darauf aufmerksam gemacht, dass diess Verfahren fehlerhaft sei, da es ja klar ist, dass, weil die lösende Kraft des Wassers in der Regel mit der Temperatur steigt, die Stoffe, welche durch siedendes Wasser ausgezogen werden, uns keineswegs eine Vorstellung von der Menge der Stoffe geben können, welche der Boden unter den normalen Bedingungen, unter denen die Vegetationserscheinungen stattfinden, an das Wasser abgibt. *) Einige von Stöckhardt mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur und mit siedendem angestellte Versuche beweisen in unbestreitbarer Weise die Richtigkeit dieser Bemerkung. **)

Die Verwendung des siedenden destillirten Wassers zum Ausziehen der löslichen Bodenbestandtheile bringt nicht nur einen Irrthum in der Schätzung ihrer Gesammtmenge mit sich, sondern auch in der ihrer Beschaffenheit. — Zur Unterstützung dieser meiner Behauptung erwähne ich erstlich, dass der Boden einige Erdsalze enthält (wie beispielsweise schwefelsauren Kalk), die in der Wärme weniger löslich sind, als bei gewöhnlicher Temperatur. Man bedenke ferner, dass, wenn man die Bodenprobe, welche man mit Wasser behandeln will, kochen lässt, die Kohlensäure und einige ammoniakalische Verbindungen ausgetrieben werden, welche auf gewisse unlösliche Bestandtheile der Ackerkrume eine ziemlich erhebliche lösende Kraft ausüben.

In der That, um von der Wirkung zu schweigen, welche das mit Kohlensäure geschwängerte Wasser auf den Kalkstein ausübt, wer kennt nicht die lösende Wirkung eben dieses Gases auf den phosphorsauren Kalk der Knochen, eine Wirkung, die zuerst Berzelius in seinen classischen Untersuchungen über die Mineralwasser Karlsbad's hervorhob. Wem ist der Versuch Thénard's unbekannt, der, als er Elfenbeinplatten vierundzwanzig Stunden lang in Selterser Wasser gelassen hatte, sie erweicht fand, wie wenn sie mit einem durch eine stark wirkende Säure angesäuerten Wasser in Berührung gewesen wären?

Aber auch, wenn man den Boden mit kaltem destillirtem Wasser auslaugt, erhalten wir keine solchen Resultate, dass wir daraus ersehen könnten, was wirklich in der Natur durch die Wirkung des Wassers auf das Erdreich stattfindet. In der That enthält sowohl das atmo-

---

*) Sulle analisi dei terreni coltivabili per gli scopi agricoli — Atti della Società Italiana di Scienze naturali — Milano 1865.

**) Der chemische Ackersmann 1858, p. 181.

sphärische Wasser, als das, welches im Boden circulirt, ausser der Kohlensäure Spuren von Salpetersäure, von ammoniakalischen Salzen und von fixen Substanzen, vermöge deren es eine weit intensivere lösende Kraft ausüben kann, als die ist, welche dem chemisch reinen Wasser auf einige der die Ackerkrume bildenden Elemente zukommt.*)

Als Grundlage für diese Betrachtungen lässt sich annehmen, dass man, um für den Werth eines Bodens hinsichtlich der Menge und der Beschaffenheit der nährenden Stoffe, welche er den auf demselben zu ziehenden Pflanzen darbieten kann, ein weniger unsicheres Kriterium zu erhalten, den Boden nicht mit destillirtem Wasser behandeln dürfe, sondern mit einem Wasser, das sich seiner Zusammensetzung nach von den atmosphärischen und den Bodenwassern möglichst wenig entfernt. Da jedoch diese Wasser, wie oben angegeben, keine constante Zusammensetzung haben, so halte ich es für gerathener, um immer unter einander vergleichbare Resultate zu erhalten, als Lösungsmittel mit Kohlensäure gesättigtes Wasser bei gewöhnlichem Wärmegrade und Drucke anzuwenden.

---

*) Während des Jahres 1865 habe ich viele Bestimmungen über die Menge der in dem Regenwasser enthaltenen fixen Substanzen gemacht. Aus diesen meinen Bestimmungen, welche in dem Bollettino della meteorologia italiana pubblicato per cura del Ministero di Agricoltura, Industria e Commercio (Nr. 8, 18 und 39 von 1865) verzeichnet sind, ergibt sich, dass diese Menge fixer Substanzen nach dem Mittel der in jeder Jahreszeit stattgefundenen Regenfälle, im Sommer grösser ist als in den kalten Monaten. Doch finden sich von einem Monate zum andern, und noch mehr zwischen den in demselben Monate verglichenen Regenfällen sehr erhebliche Differenzen. So fanden sich beispielsweise, während der Regen vom 11ten August per Liter 0,0160 fixe Substanzen enthielt, in dem des folgenden Regentages, des 14ten, 0,0950 Grm. vor.

Auch in der Menge der in dem Regenwasser des nämlichen Monats enthaltenen Salpetersäure begegnet man erheblichen Differenzen, wie sich diess aus den Bestimmungen ergibt, die ich nach der Boussingault'schen Methode an den im Monat Juni 1865 gefallenen Regen gemacht habe:

	Salpetersäure in einem Liter Wasser.
Regen am 4ten	1,830 Mgrm.
„ „ 5ten	0,610 „
„ „ 15ten	2,672 „
„ „ 25ten	0,786 „
Hagel „ 29ten	1,237 „
Regen in der Nacht am 29ten	0,457 „
„ am 30ten	0,825 „

Um die Unterschiede zu bestimmen, welche sich in den Resultaten der Analysen ergeben, je nachdem die löslichen Stoffe mit destillirtem Wasser ausgezogen werden, oder mit solchem, welches mit Kohlensäure gesättigt ist, habe ich eine zahlreiche Reihe von Versuchen angestellt, ein Gedanke, der mir durch das Lesen von Prof. Emil Wolff's Entwurf zur Bodenanalyse an die Hand gegeben ward. Bei allen meinen Untersuchungen wurde die Erde, sowohl mit dem durch Kochen von Luft befreiten Wasser, als mit dem, welches mit Kohlensäure gesättigt war, acht Tage lang in vollkommen geschlossnen Recipienten in Berührung gelassen. Nach dieser Zeit wurden in einem aliquoten Theile der sorgfältig filtrirten Flüssigkeit die Mengen der flüchtigen (organischen) und fixen (mineralischen) Substanzen bestimmt, welche darin gelöst gewesen waren, indem die Resultate davon auf das Gewicht der Erde bezogen wurden, welches dem Volumen der bei jeder Untersuchung verdampften Flüssigkeit entsprach. Die mittelst Schwefelsäure aus weissem Marmor dargestellte Kohlensäure ward erst mit destillirtem Wasser gewaschen, dann liess ich dieselbe durch eine lange mit kleinen Stückchen kohlensauren Kalks gefüllte Röhre streichen, um die Gefahr zu beseitigen, dass kleine Mengen Schwefelsäure mechanisch in das Wasser fortgerissen würden, welches zum Ausziehen der Erde bestimmt war.

Die Resultate dieser Untersuchungen finden sich in den beiden folgenden Uebersichtstafeln verzeichnet. In der ersten sind die Mengen der in destillirtem Wasser löslichen Substanzen verzeichnet, welche in hundert Gewichtstheilen der getrockneten Erde enthalten waren; während in der zweiten Uebersichtstafel die löslichen Substanzen angegeben sind, welche man erhielt, wenn man eine gleiche Menge Erde mit Wasser behandelte, das bei gewöhnlicher Temperatur mit Kohlensäure gesättigt war. Die Temperatur schwankte während der von mir unternommenen Versuche zwischen elf und vierzehn Grad Celsius.

Die Hauptresultate der von mir über die in der Ackerkrume enthaltenen löslichen Stoffe angestellten Versuche lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Die Gesammtmenge der fixen (mineralischen) und flüchtigen (organischen) Substanzen, welche von kaltem destillirtem Wasser gelöst wurden, schwankte in sechsunddreissig Bodenproben zwischen 0,688 und 0,064 auf je hundert Gewichtstheile Erde. Nur bei den mit Nummer 36 und 37 bezeichneten Bodenarten betrugen die löslichen Stoffe mehr als $^1/_2$ Proc. (0,688 und 0,504). Bei den gewöhnlichen

Erste Uebersichtstafel.

Mit reinem destillirtem Wasser angestellte Versuche.

Bodenprobe.	Flüchtige und organische Stoffe.	Fixe anorganische Stoffe.	Summe der gelösten Substanzen.	Verhältniss der flüchtigen und organischen Stoffe zu den fixen anorganischen.
1	0,036	0,034	0,070	1 : 0,944
2	0,1184	0,0763	0,1947	1 : 0,644
3	0,068	0,052	0,120	1 : 0,765
4	0,032	0,032	0,064	1 : 1,000
5	0,053	0,064	0,117	1 : 1,204
7	0,0413	0,0447	0,0860	1 : 1,082
8	0,1309	0,0862	0,2171	1 : 0,658
9	0,0420	0,0500	0,0920	1 : 1,190
10	0,0640	0,0840	0,1480	1 : 1,312
11	0,0740	0,0580	0,1320	1 : 0,783
12	0,0460	0,0460	0,0920	1 : 1,000
13	0,0733	0,0600	0,1333	1 : 0,818
14	0,0833	0,0833	0,1666	1 : 1,000
15	0,1366	0,0834	0,2200	1 : 0,610
16	0,1100	0,0900	0,2000	1 : 0,818
17	0,0400	0,0530	0,0930	1 : 1,325
18	0,0800	0,0666	0,1466	1 : 0,832
19	0,052	0,076	0,128	1 : 1,461
20	0,026	0,038	0,064	1 : 1,461
21	0,1066	0,0667	0,1733	1 : 0,625
22	0,0933	0,0667	0,1600	1 : 0,714
23	0,1140	0,0480	0,1620	1 : 0,421
24	0,1733	0,1067	0,2800	1 : 0,615
25	0,0800	0,0533	0,1333	1 : 0,666
26	0,0933	0,0533	0,1466	1 : 0,571
27	0,0853	0,0480	0,1333	1 : 0,562
28	0,1200	0,0586	0,1786	1 : 0,488
29	0,1013	0,0720	0,1733	1 : 0,710
30	0,1333	0,0533	0,1866	1 : 0,399
31	0,0347	0,0373	0,0720	1 : 1,074
32	0,0853	0,0587	0,1440	1 : 0,688
33	0,0844	0,0489	0,1333	1 : 0,579
34	0,0853	0,0747	0,1600	1 : 0,875
35	0,0864	0,0469	0,1333	1 : 0,542
36	0,3493	0,3395	0,6888	1 : 0,971
37	0,2000	0,3040	0,5040	1 : 1,520

Zweite Uebersichtstafel.

Versuche, welche mit destillirtem Wasser angestellt wurden, das mit Kohlensäure gesättigt war.

Bodenprobe.	Flüchtige und organische Stoffe.	Fixe anorganische Stoffe.	Summe der gelösten Substanzen.	Verhältniss der flüchtigen und organischen Stoffe zu den fixen anorganischen.	Verhältniss der Summen der von reinem destillirtem Wasser gelösten Substanzen zu den von mit Kohlensäure gesättigtem Wasser gelösten.
9	0,100	0,120	0,220	1 : 1,200	1 : 2,391
10	0,112	0,164	0,276	1 : 1,464	1 : 1,864
11	0,134	0,126	0,260	1 : 0,940	1 : 1,969
12	0,080	0,080	0,160	1 : 1,000	1 : 1,739
13	0,080	0,120	0,200	1 : 1,500	1 : 1,500
14	0,136	0,148	0,284	1 : 1,088	1 : 1,704
15	0,216	0,200	0,416	1 : 0,925	1 : 1,890
16	0,180	0,180	0,360	1 : 1,000	1 : 1,800
17	0,080	0,088	0,168	1 : 1,100	1 : 1,806
18	0,080	0,180	0,260	1 : 2,250	1 : 1,773
21	0,1253	0,1467	0,2720	1 : 1,170	1 : 1,569
22	0,1546	0,2000	0,3546	1 : 1,293	1 : 2,216
23	0,1520	0,1146	0,2666	1 : 0,753	1 : 1,645
24	0,2400	0,1733	0,4133	1 : 0,722	1 : 1,476
25	0,1013	0,0907	0,1920	1 : 0,895	1 : 1,440
26	0,1546	0,1387	0,2933	1 : 0,897	1 : 2,000
27	0,1386	0,1067	0,2453	1 : 0,769	1 : 1,844
28	0,1466	0,1334	0,2800	1 : 0,909	1 : 1,567
29	0,1200	0,1466	0,2666	1 : 1,221	1 : 1,538
30	0,1946	0,1067	0,3013	1 : 0,548	1 : 1,614
31	0,040	0,080	0,120	1 : 2,000	1 : 1,666
32	0,080	0,426	0,506	1 : 5,325	1 : 3,513
33	0,1657	0,0876	0,2533	1 : 0,528	1 : 1,900
34	0,0506	0,1814	0,2320	1 : 3,584	1 : 1,450
35	0,1493	0,1120	0,2613	1 : 0,736	1 : 1,960
36	0,3680	0,3853	0,7533	1 : 1,047	1 : 1,093
37	0,552	0,668	1,220	1 : 1,209	1 : 2,420

habe ich ausschliesslich die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in flüssigen, flüchtigen Kohlenwasserstoffen behandelt, da sich meine Versuche bis zu jener Zeit nur auf Körper dieser Klasse beschränkt hatten. Es ist indessen meine Absicht gewesen, dieses Verfahren auch auf die Analyse anderer Körperklassen auszudehnen und besonders seine Anwendbarkeit, nach geeigneten Modificationen, zur Analyse solcher organischer Körper zu erproben, welche fremde Elemente enthalten.

Andere Arbeiten, mit denen ich damals beschäftigt war, und bei welchen das Verfahren, von dem ich reden will, nur zufällig zur Anwendung kam, haben mich, wie ich schon in der angeführten Mittheilung bemerkte, verhindert, die Untersuchungen weiter auszudehnen, als für meine Zwecke erforderlich war.

Als ich neulich in der Lage war, Schwefel in flüssigen, flüchtigen organischen Verbindungen zu bestimmen, und keines der bisher gebräuchlichen Verfahren hierzu geeignet erschien, so wurde ich natürlich darauf geführt, mein Sicherheitsrohr und einen Sauerstoffstrom auch für diese Art von Analysen in Anwendung zu bringen. Aber die Thatsache, dass Schwefel durch Verbrennen im Sauerstoffstrom gewöhnlich nur theilweise in Schwefelsäure übergeführt wird, schien eine schwer zu überwältigende Schwierigkeit. Es fiel mir aber bald ein, dass die bekannte Reaction zwischen schwefliger Säure und Bleihyperoxyd, durch welche die erstere vollkommen in Schwefelsäure übergeführt wird, wohl geeignet sei, diese Schwierigkeit zu überwinden. Ferner fiel mir ein, dass, indem man das Bleihyperoxyd in der Weise, die ich bald beschreiben werde, in das Verbrennungsrohr einführt und es daselbst in einer Temperatur erhält, welche die Verdichtung des Wassers unmöglich macht, es gelingen muss, in derselben Substanzmenge den Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel zu bestimmen. Diese Erwartung hat sich bestätigt. *)

---

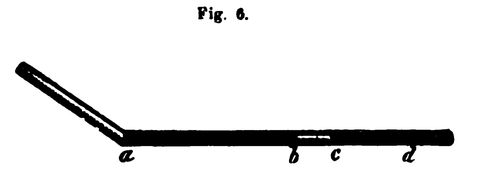
*) Carius (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1860 Bd. 116, p. 28) hat beobachtet, dass bei der Verbrennung schwefelreicher Substanzen mit Kupferoxyd die Kohlenstoffbestimmung zu hoch ausfällt, wenn man, wie gewöhnlich, ein Rohr mit Bleihyperoxyd zwischen das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat einschaltet. Andererseits fand er, dass bei kohlenstoffreichen Substanzen die Resultate für Kohlenstoff zu niedrig ausfielen. Im letzteren Falle wurde angenommen, dass das Bleihyperoxyd Kohlensäure zurückgehalten habe, im ersteren Falle, dass schweflige Säure unabsorbirt durch das Bleihyperoxyd durchgegangen sei.

Man kann sich die unvollständige Absorption der schwefligen Säure ver-

Da ich in meiner angeführten Mittheilung die Construction und Anwendung des zu meinem Verfahren erforderlichen Apparates schon beschrieben habe, so beschränke ich mich darauf, die Veränderungen zu besprechen, welche nöthig geworden sind, um mein Verfahren für diesen speciellen Zweck brauchbar zu machen.

Der Raum zwischen a u. b Fig. 6 im Verbrennungsrohr ist mit reinem Asbest ausgefüllt, darauf folgt ein ungefähr zwei Zoll langer leerer Raum zwischen b und c, dann ein fester Stopfen Asbest, hieraut ein drei bis vier Zoll langer Raum gefüllt mit der Mischung von reinem Asbest und Bleihyperoxyd von c bis d, endlich der Stopfen von reinem Asbest bei d. Da die gebildete Schwefelsäure von dem Bleihyperoxyd absorbirt und hierdurch später bestimmt werden soll, so ist es nöthig — um nicht die ganze Menge des Asbestes behandeln zu müssen, was mühsam sein würde, und damit die Schichte a-b für spätere Versuche

Fig. 6.



---

nünftigerweise so erklären, dass sich in dem Bleihyperoxyd ein Canal gebildet habe, was auch beim Arbeiten mit einem so schweren Pulver leicht vorkommen kann. Durch einen solchen Canal konnte schweflige Säure in geringer Menge durchgehen, ohne mit dem Bleihyperoxyd überhaupt in Berührung zu kommen. Man sieht leicht ein, dass die Bildung eines solchen Canals bei Anwendung meines Verfahrens, nach welchem man das Bleihyperoxyd mit einer grossen Asbestmenge vermischt, vermieden wird. Der Asbest dient dazu, die Porosität der Masse zu vergrössern und damit die Möglichkeit, dass schweflige Säure unabsorbirt den Apparat verlasse, zu verringern. Ich kann hierbei bemerken, dass bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom, bei Gegenwart von Asbest, die Menge der schwefligen Säure, welche bis zum Bleihyperoxyd gelangt, keine sehr grosse ist. Bei einem vorläufigen Versuch, in welchem das Bleihyperoxyd durch kohlensaures Natron ersetzt worden war (die analysirte Substanz war Schwefelkohlenstoff), wurde gefunden, dass das kohlensaure Natron etwa 9 Proc. vom Aequivalent des Schwefels aufgenommen hatte und es ist wahrscheinlich, dass das Fehlende von dem angewandten unreinen Asbest zurückgehalten wurde.

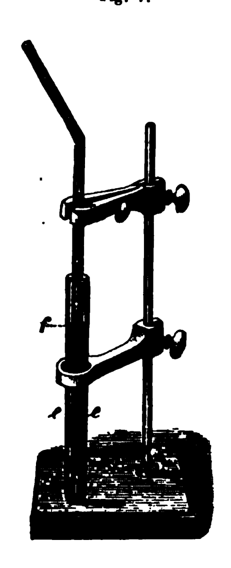
In Bezug auf die anderen Fehlerquellen, welche Carius in der Kohlenstoffbestimmung erwähnt, mag die Bemerkung genügen, dass bei meinem Verfahren das Bleihyperoxyd auf einer so hohen Temperatur erhalten wird, dass die Absorption von Kohlensäure durch dasselbe ganz unmöglich erscheint.

geeignet bleibe — den Asbestpfropfen bei c sehr dicht zu machen, damit kein Bleihyperoxyd in den leeren Raum b-c hineinfallen kann.

Wie schon bemerkt, hat das Mischen des Bleihyperoxydes mit Asbest den Zweck, die Bildung eines Canals zu verhindern. Auf diese Weise wird schon eine kleine Schichte der Mischung von Asbest mit Bleihyperoxyd genügend sein, die Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure zu bewirken. Die Verbrennung wird genau so geleitet, wie es bei der alleinigen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes üblich ist, nur wird der Theil des Rohres, welcher das Bleihyperoxyd enthält, auf einer Temperatur erhalten, welche die Verdichtung des Wasserdampfes in ihr und in dem Stopfen unmöglich macht, die aber nicht so hoch steigen darf, um eine Zersetzung des Bleihyperoxydes befürchten zu lassen. Wie gewöhnlich wird das gebildete Wasser in einem Chlorcalciumrohr, die Kohlensäure in einem Liebig'schen Kaliapparate mit vorgelegter Mulder'scher Röhre absorbirt.

Nachdem die Verbrennuug beendet, und das Rohr abgekühlt ist, wird dasselbe vorsichtig von dem Ofen entfernt, die Mischung von Bleihyperoxyd und Asbest mit einem Drahte in ein Becherglas entleert und das Rohr in ein anderes, an einem Ende zugeschmolzenes Rohr ee umgekehrt hineingeschoben, wie aus Fig. 7 ersichtlich ist. Das Gemisch von Bleihyperoxyd und Asbest wird in dem Becherglas mit einer starken Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron übergossen und 24 Stunden, unter häufigem Umschütteln, stehen lassen. *)

Fig. 7.



Auch in das Rohr ee giesst man eine Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron bis das Niveau den Punkt f an dem Verbrennungsrohr erreicht, d. h. die Lösung ein wenig oberhalb des Punktes c, an welchem sich der Asbestpfropfen befindet, steht und lässt auch diese Lösung 24 Stunden stehen. Nachdem eine genügende Zeit verflossen und man annehmen kann, dass die Reaction vollendet sei, wird die Lösung, einschliesslich des Inhaltes des Rohres ee von dem Asbestgemisch abfiltrirt und das Verbren-

*) H. Rose, Traité complet de Chim. analyt., p. 662.

nungsrohr sorgfältig abgespült. Das Asbestgemisch wird auf dem Filter sorgfältig ausgewaschen, das Filtrat durch Abdampfen concentrirt und die Schwefelsäure nach üblicher Art durch Chlorbaryum gefällt.

Die folgenden Beleganalysen von Schwefelkohlenstoff zeigen den Grad der Genauigkeit der Resultate, welche bei Anwendung dieses Verfahrens erreicht werden.

Das angewendete Präparat war käuflicher Schwefelkohlenstoff, welcher durch Rectification gereinigt worden war.

Analyse 1. 0,1414 Grm. Schwefelkohlenstoff gaben 0,0806 Grm. Kohlensäure und 0,8592 Grm. schwefelsauren Baryt.

		Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	$C = 6$	15,61	15,79
Schwefel	$S_2 = 32$	83,70	84,21
		99,31	100,00

Analyse 2. 0,274 Grm. Schwefelkohlenstoff gaben 0,158 Grm. Kohlensäure und 1,6768 Grm. schwefelsauren Baryt.

		Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	$C = 6$	15,73	15,79
Schwefel	$S_2 = 32$	84,05	84,21
		99,78	100,00

Analyse 3. Bei dieser Analyse war ich verhindert, den Kohlenstoff zu bestimmen. 0,1537 Grm. Schwefelkohlenstoff gaben 0,9461 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 84.50 Proc. Schwefel.

Das angewendete Gemisch von Asbest und Bleihyperoxyd war dasselbe, welches bei der vorhergehenden Analyse gedient hatte und es ist möglich, dass dasselbe noch etwas unzersetztes schwefelsaures Bleioxyd enthielt, da die Schwefelbestimmung um 0,3 Proc. zu hoch ausfiel, während sie bei der vorigen Analyse um ein Geringes unter der theoretisch berechneten Menge blieb. Da ich der Meinung bin, dass die eben angeführten Resultate genügend sind, um die Methode als eine gute erscheinen zu lassen, so habe ich es nicht für nöthig gehalten, noch weitere Analysen dieser Substanz auszuführen. Jch will noch bemerken, dass ich das Verfahren auch zur Analyse wasserstoffhaltiger Körper angewandt und dabei befriedigende Resultate erhalten habe, welche ich demnächst veröffentlichen werde.

Der so erlangte wichtige Vortheil, in derselben Substanzmenge die verschiedenen Elemente bestimmen zu können, sichert meiner

Methode, wenn man die einfache Ausführung des Verfahrens bedenkt, wie ich glaube, den Vorzug vor den bisher gebräuchlichen älteren Methoden.

Ueber ein neues Verfahren zur Analyse chlorhaltiger Substanzen.

Von

Demselben.

Organische chlorhaltige Körper — und wahrscheinlich auch bromhaltige — können nach einem Verfahren analysirt werden, welches demjenigen analog ist, das ich soeben schon für schwefelhaltige Substanzen beschrieben habe. Wie in jenem Verfahren, so wird auch in diesem die Substanz auf die Weise im Sauerstoffstrom verbrannt, welche ich in meiner ersten Abhandlung über organische Elementaranalyse beschrieben habe *). Das Chlor wird während der Verbrennung, ähnlich wie bei der Analyse von Schwefelverbindungen, im vorderen Theile des Rohres, durch eine geeignete Substanz absorbirt. Nach Beendigung des Versuches wird in dieser Substanz das Chlor nach gewöhnlicher Methode bestimmt.

Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Chlor werden in derselben Substanzmenge, und zwar auf ähnliche Weise, wie schon früher für einfache Kohlenwasserstoffe beschrieben wurde, bestimmt.

Bei Ausführung des Verfahrens entstand eine Schwierigkeit in der Wahl einer das Chlor absorbirenden Substanz, welche keine Spur von Kohlensäure oder Wasser zurückhält.

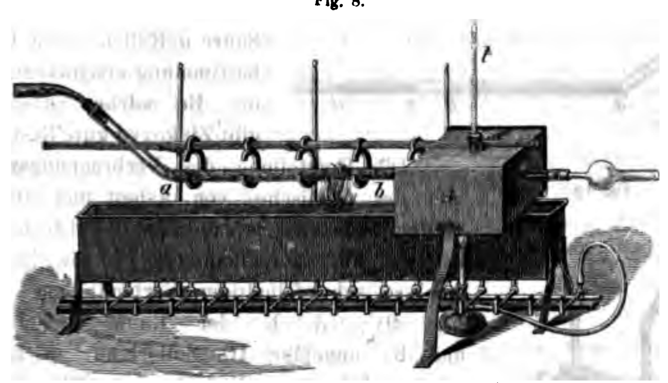
Man konnte eine solche Substanz nur unter den Oxyden der schweren Metalle, welche sich durch ihre grosse Affinität zu Chlor und die geringe Affinität zu Kohlensäure auszeichnen, suchen. Allein der Umstand, dass die meisten Chloride dieser Metalle zu flüchtig, oder bei zu niederer Temperatur zersetzbar sind, bot eine der hauptsächlichsten Schwierigkeiten. Die absorbirende Substanz muss aber eine so hohe

*) Diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 272

Hitze ertragen können, dass weder Kohlensäure absorbirt, noch Wasser verdichtet werden kann. Die Temperaturfrage wurde, wie leicht einzusehen, eine hervorragende, da das Gelingen des Verfahrens davon abhängt, die Temperatur der absorbirenden Substanz so zu reguliren, wie die befriedigendsten Resultate erhalten werden. Meine erste Sorge war daher ein Mittel zu finden, welches erlaubte, die nöthige Gewalt über die Temperatur desjenigen Theiles des Verbrennungsrohres, welches die absorbirende Substanz enthält, ausüben zu können.

Zu diesem Zwecke diente ein Luftbad aus Eisenblech A Fig. 8 mit zwei Löchern zur Aufnahme des Verbrennungsrohres a-b und einem Tubulus für ein Thermometer t bestimmt. Das eine Ende des Luftbades

Fig. 8.



ruht auf dem Verbrennungsofen und das andere Ende, welches einige Zoll vor den Verbrennungsofen hinausragt, um für eine Lampe Platz zu machen, wird von einem auf dem Tische ruhenden Fusse getragen. Die Kugel des Thermometers befindet sich mitten im Luftbade dicht neben dem Verbrennungsrohr.

Die Temperatur des Luftbades und folglich auch die der im Verbrennungsrohr befindlichen Substanz kann man leicht durch einen, unter dem vorderen Ende des Luftbades befindlichen Bunsen'schen Brenner reguliren (siehe Fig. 8). Mit Ausnahme der Anwendung eines Luftbades ist der Apparat derselbe, wie er zur Analyse schwefelhaltiger Substanzen angewendet wird. Dieser ist aber in den früheren Abhandlungen ausführlich beschrieben.

Das durch Fällen mit Kalilauge und Ausglühen über einer Gasflamme erhaltene braune Kupferoxyd ist die zur Absorption des Chlors geeignetste Substanz.

Schwer verbrennliche Substanzen wie Chloroform können nicht durch Sauerstoff in Berührung mit Asbest verbrannt werden, sie bedürfen vielmehr der Gegenwart eines Körpers, welcher grosse Verwandtschaft zum Chlor besitzt, da sich sonst in dem leeren Theile des Rohres von b-c Fig. 9, ein flüssiger, schwer flüchtiger Körper — wahrscheinlich Chlorkohlenstoff — condensirt, welcher dann nicht vollständig verbrannt werden kann. In solchen Fällen wird der Asbest in dem hinteren Theil des Rohres, wo die Verbrennung stattfindet, mit der absorbirenden Substanz gemischt. Es ist einleuchtend, dass das Kupferoxyd diesem Zwecke nicht entsprechen würde, da bei einer so hohen Temperatur sich Kupferchlorid bildete, welches — in verdünnter Säure unlöslich — die Chlorbestimmung erschweren würde. Bei solchen Substanzen gibt Zinkoxyd gute Resultate.

Fig 9.

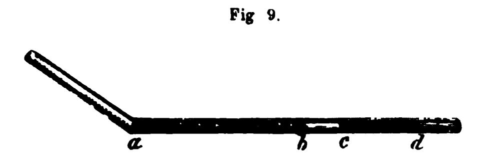


Fig. 10.

Die Herstellung des Verbrennungsrohres und des Gemisches von Asbest und absorbirender Substanz ist dieselbe — den letztgenannten Fall ausgenommen — wie bei der Analyse schwefelhaltiger Verbindungen (siehe Fig. 9); d. h. der Raum zwischen a und b, ungefähr 10 Zoll lang, wird mit reinem Asbest gefüllt, der ungefähr 2 Zoll lange Raum von b-c bleibt leer, bei c befindet sich ein dichter Asbestpfropfen, der 4—5 Zoll lange Raum zwischen c und d wird mit einem innigen Gemisch von Asbest und braunem Kupferoxyd gefüllt und endlich bei d ein dichter Asbestpfropfen angebracht.

Nach der Verbrennung wird das Chlorid mit dem überschüssigen Oxyd mittelst verdünnter Salpetersäure aus dem Asbest ausgezogen. Um die Entfernung der an den Röhrenwänden anhängenden Theilchen zu erleichtern, bedient man sich zweckmässig des in Fig. 10 abgebildeten Apparates, ähnlich wie bei der Analyse schwefelhaltiger Körper.

I. Versuche das Chlor in schwerverbrennlichen Substanzen durch Blei- und Kupferoxyd im vorderen Theil des Verbrennungsrohres zu absorbiren.

Um das Verfahren für schwer verbrennbare Körperclassen zu erproben, wurde wegen seines geringen Wasserstoffgehaltes käufliches Chloroform zur Analyse verwendet. Das Präparat wurde zuerst durch Rectification gereinigt, wonach sein Siedepunkt mit dem in Gerhardt's Traité de Chimie angegebenen übereinstimmte. Nach gewöhnlicher Methode geprüft, konnte keine Verunreinigung darin nachgewiesen werden.

Versuch 1. Ein Gemisch von Bleioxyd und Asbest wurde, wie vorhin beschrieben, in den vorderen Theil des Verbrennungsrohres zwischen c und d Fig. 9 eingebracht. Da angenommen wurde, dass Chlorblei eine ziemlich hohe Temperatur ertragen könne, ohne sich zu verflüchtigen oder zersetzt zu werden, so wurde in diesem Falle die Anwendung des Luftbades unterlassen und das Oxyd mit einer kleinen Flamme ausserhalb des Verbrennungsrohres gelinde erhitzt. Kurz nach Beginn der Verbrennung begannen sich an die Wände des leeren Raumes b-c Fig. 9 kleine Tröpfchen anzusetzen — ein Zeichen der unvollständigen Verbrennung, obgleich unzweifelhaft ein Sauerstoffüberschuss vorhanden war. Dieser flüssige Anflug, der wie schon bemerkt, als ein Chlorkohlenstoff angesehen werden muss, war schwer und nicht ohne partielle Zersetzung flüchtig; er hinterliess einen braunen Rückstand, der sich im Sauerstoffstrom nur unvollständig verbrennen liess. Die hohe Temperatur, die erforderlich war um diesen Anflug zu verbrennen, verursachte eine übermässige Erhitzung des hinteren Theiles des Bleioxyd- und Asbestgemisches, und ist es diesem Umstande wahrscheinlich grösstentheils zuzuschreiben, dass die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung zu hoch ausfiel. Aus späteren Analysen ergab sich indessen, dass das angewendete Chloroform einen viel grösseren Procentgehalt an diesen Elementen — besonders an letzterem — enthielt. als der Formel des Chloroforms entspricht. Der eben angeführte Versuch ergab 11,47 Proc. Kohlenstoff und 1,87 Proc. Wasserstoff, während die Formel nur 10,07 Proc. Kohlenstoff und 0,85 Proc. Wasserstoff verlangt. Das Gemisch von Asbest, Bleioxyd und Chlorblei wurde aus dem Rohre entfernt und auf gewöhnliche Art mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, um ein lösliches Chlorid zu erhalten. Diese Operation ist sehr langwierig, selbst nach 14tägiger Behandlung unter häufigem Schütteln und Erneuern der Lösung war

das Chlorblei noch nicht vollständig zersetzt. In Folge dessen wurde diese Operation aufgegeben.

Da in den Lehrbüchern diese Methode zur Bestimmung des Chlors im Chlorblei empfohlen wird, so bin ich zu der Ansicht geführt worden, dass die angewandte grosse Hitze die Bildung eines Oxychlorides verursacht hatte, welches ohne Zweifel viel langsamer von dem Bicarbonat zersetzt wird.

Dieser einzelne Versuch beweist also nicht, dass die Anwendung von Bleioxyd in Fällen, wo leicht verbrennliche Substanzen zur Analyse vorliegen, und eine zu starke Hitze vermieden wird, keine guten Resultate geben könne; man wird aber unzweifelhaft vorziehen, eine Substanz anzuwenden, welche direct ein lösliches Chlorid gibt.

Versuch 2. Derselbe wurde gerade so geleitet wie der vorhergehende, nur mit dem Unterschied, dass Kupferoxyd statt Bleioxyds angewandt wurde. Das Resultat war jedoch nicht besser. Obgleich man sicher sein konnte, dass ein Sauerstoffüberschuss vorhanden war, so zeigte sich doch in dem leeren Raum der schwer flüchtige Anflug.

Ich bin daher der Ansicht, dass das Chloroform im Sauerstoff allein nicht vollständig verbrennbar ist, sondern dass man eine Substanz, welche zum Chlor grosse Verwandtschaft besitzt, da mit dem Asbest mischen muss, wo die Verbrennung stattfindet.

II. Versuche mit Zinkoxyd und Asbest im hinteren Theile des Verbrennungsrohres als chlorabsorbirendes Gemisch bei der Analyse schwerverbrennlicher Substanzen.

Wie schon angeführt ist der Hauptzweck dieser Versuchsreihe der gewesen, festzustellen, ob die Gegenwart eines Oxydes, welches fähig ist sich mit Chlor zu verbinden, die Bildung der oben erwähnten schwer flüchtigen Verbindung verhindern würde, um so die vorhandene Lücke in dem Verfahren auszufüllen.

Versuch 1. 3 Grm. Zinkoxyd wurden in einem Mörser mit der zum Füllen des Raumes a-b Fig. 9 nöthigen Menge Asbest gemischt und dieser Theil des Rohres wie gewöhnlich damit gefüllt. Ein ähnliches Gemisch aus nur einem Grm. Zinkoxyd mit Asbest befand sich in dem Theil c-d. Der Raum b-c wurde immer leer gelassen, um die Wirkung des Gemisches beobachten zu können. Der Flüchtigkeit des Chlorzinks halber wurde, um die Temperatur controliren zu können, das Luftbad angewendet, und dieselbe nicht über 160° gesteigert. Wie vorauszusehen verdichtete sich keine Flüssigkeit zwischen

b-c. Um von der Flüchtigkeit des Chlorzinks einen Begriff zu bekommen, wurden vor dem Versuche die beiden Asbestschichten jede für sich auf Chlor geprüft. Es wurde gefunden, dass die Lösung von der vorderen Schichte nur eine Spur Chlor enthielt; mit salpetersaurem Silberoxyd wurde bloss eine Trübung erhalten, woraus hervorgeht, dass das Chlorzink sich nicht weit von der Stelle absetzt, an welcher die Flamme direct mit dem Rohre in Berührung kommt.

Resultate der Analyse. 0,2067 Grm. Chloroform gaben 0,0276 Grm. Wasser, 0,0798 Grm. Kohlensäure und 0,7372 Grm. Chlorsilber.

			Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	C_2	12	10,0671	10,5273
Wasserstoff	H	1	0,8473	1,4514
Chlor	Cl_3	106.2	89,0856	88,0455
			100,0000	100,0242

Versuch 2. In diesem Versuche wurde das Verbrennungsrohr in seiner ganzen Länge von a-d mit einem Gemisch von Asbest und 4 Grm. Zinkoxyd gefüllt. Die Temperatur des vorderen Endes wurde durch das Luftbad regulirt.

Resultate der Analyse. 0,1339 Grm. Chloroform gaben 0,0506 Grm. Kohlensäure, 0,0156 Grm. Wasser und 0,4768 Grm. Chlorsilber.

			Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	C_2	12	10.0671	10,3062
Wasserstoff	H	1	0,8473	1,2733
Chlor	Cl_3	106,2	89,0856	87,9014
			100,0000	99,4809

Diese beiden übereinstimmenden Analysen deuten darauf hin, dass das Chloroform unrein war, indem Kohlenstoff und Wasserstoff — und zwar vorzüglich der letztere — zu hoch ausfielen, während der Chlorgehalt entsprechend niedriger gefunden wurde. Diese Ansicht wurde durch Berechnungen unterstützt, welche auf der Annahme beruhen, dass der Ueberschuss verursacht sei durch Verflüchtigung des Chlorzinks, beziehungsweise unvollständige Absorption des Chlors; allein man hätte so 2—3 Proc. Chlor mehr finden müssen, als der Formel entspricht. — Diese Resultate stellen also auf befriedigende Weise die Anwendbarkeit des Verfahrens zur Analyse des Chloroforms fest. Da dieser Körper aber 89 Proc. Chlor und nur 0,8 Proc. Wasserstoff enthält, so muss er als äusserster Fall angesehen werden und beweist daher nicht,

dass das Verfahren auch für andere Körperclassen mit gutem Erfolg anwendbar sei. Es war also zunächst festzustellen, ob sich das Verfahren bei der Analyse wasserstoffreicher Substanzen, deren Verbrennung die Bildung grosser Mengen Salzsäure veranlassen, bewährt. Um diese Frage zu entscheiden wurde Chloramyl zur Analyse gewählt.

III. Versuche mit Zinkoxyd, als chlorabsorbirende Substanz bei der Analyse wasserstoffreicher Verbindungen.

Bei diesen Versuchen wurde das Zinkoxyd in derselben Weise angewendet, wie vorhin bei der Analyse des Chloroforms beschrieben wurde. Das analysirte Chloramyl war auf gewöhnliche Weise dargestellt worden; sein Siedepunkt war 102,8, corrigirt. Folgende Resultate zweier Analysen zeigen an, dass das Zinkoxyd etwas Kohlensäure zurückgehalten hat. Da bei der Chloroformanalyse der Kohlenstoff jedesmal zu hoch gefunden wurde, so war dieses Resultat ganz unerwartet *). Die Resultate dieser beiden Analysen sind folgende:

1) 0,1922 Grm. Chloramyl gaben 0,3513 Grm. Kohlensäure, 0,1854 Grm. Wasser und 0,2528 Grm. Chlorsilber.

			Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	C_{10}	60	56,3910	49,85
Wasserstoff	H_{11}	11	10,3383	10,72
Chlor	Cl	35,4	33,2707	32,47
			100,0000	93,04

*) Seitdem ich das Obige geschrieben, habe ich meine Notizen revidirt und gefunden, dass in jeder Analyse, sowohl mit Kupfer- als mit Zinkoxyd, wenn Verkohlung oder Schwärzung eintrat, ein Verlust an Kohlenstoff und in der Regel auch an Chlor bemerkt wurde, während der Sauerstoff ziemlich nahe mit dem theoretischen übereinstimmte. Diese Schwärzung kann manchmal durch zu rasche Destillation, oder, was auf dasselbe herauskommt, durch mangelhafte Sauerstoffzufuhr entstehen. Ich bin also zur Zeit zu dem Glauben geneigt, dass die Verkohlung in irgend einem Zusammenhang mit der in diesen Fällen mangelhaften Kohlenstoffbestimmung steht, obgleich die Schwärzung leicht und vollständig verschwinden würde, sobald eine genügende Menge Sauerstoff vorhanden wäre. Diese momentane Schwärzung des Asbestes fiel in den beiden Analysen des Chloramyls mit Zinkoxyd vor, da aber ähnliche Erscheinungen in der Analyse von Kohlenwasserstoffen nach meiner Methode gewöhnlich von guten Resultaten begleitet waren, so wurde denselben keine Wichtigkeit beigelegt. Es mag also eine offene Frage bleiben, ob das Zinkoxyd in der Analyse dieser Körperclassen nicht gute Dienste zu leisten vermag.

2) 0,1657 Grm. Chloramyl gaben 0,3314 Grm. Kohlensäure und 0,1608 Grm. Wasser.

			Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	C_{10}	60	56,3910	54,56
Wasserstoff	H_{11}	11	10,3383	10,74
Chlor	Cl	35,4	33,2707	—

IV. Versuche mit Kupferoxyd als chlorabsorbirende Substanz bei der Analyse wasserstoffreicher Verbindungen.

Wie vorhin schon erwähnt, durfte bei diesen Versuchen das Kupferoxyd nur im vorderen Theil des Rohres benutzt werden, wo man es auf einer mässigen Temperatur erhalten konnte. Nach wenigen Versuchen, welche nur theilweise gelangen, ergab sich, dass die Temperaturgrenzen, innerhalb deren Kupferoxyd zur Absorption von Chlor dienen kann, sehr eng sind. Es wurde z. B. gefunden, dass das gelinde geglühte braune Kupferoxyd bei 150—160° einen grossen Theil des Chlors unabsorbirt durchgehen lässt. In Folge dessen fällt die Kohlenstoffbestimmung und häufig auch die Wasserstoffbestimmung zu hoch aus. Bei einem Versuche, während dessen das Kupferoxyd auf einer Temperatur von 153° erhalten wurde, zeigte sich das Ansehen desselben gar nicht verändert; es enthielt nur 8,29 Proc. Chlor, d. i. ungefähr der vierte Theil der theoretischen Menge. Wendet man aber eine hinlänglich hohe Temperatur an, so sieht der hintere Theil der Kupferoxyd- und Asbestschichte aus, als ob er gänzlich in gelbes Chlorkupfer übergegangen sei, während der übrige Theil seine ursprüngliche dunkle, braune Farbe behält.

In einem anderen Versuche, bei welchem das Kupferoxyd auf 160° erhalten wurde, erhielt man nur 14 Proc. Chlor.

Bei beiden Versuchen war sowohl die Wasserstoff- wie die Kohlenstoffbestimmung zu hoch ausgefallen. Das angewendete Kupferoxyd war stark geglüht worden. Ehe ich diese einigermaassen weitläufigen Versuche fortsetzte, hielt ich für rathsam, die Temperatur zu bestimmen, bei welcher das Chlorkupfer beginnt Chlor abzugeben, um hierdurch zu erfahren, wie weit das Luftbad erhitzt werden darf. Mit Anwendung desselben waren die Versuche leicht auszuführen. Während des Erhitzens wurde ein Luftstrom durch das Rohr geleitet.

Beobachtungen. Bei 243° war noch keine erkennbare Spur Chlor frei geworden. Nach 15 Minuten langem Erhitzen auf 250°

begann sich die Silberlösung, durch welche der Luftstrom geleitet wurde, zu trüben. Man kann also annehmen, dass diess die Grenze ist, bei welcher sich das Chlorkupfer zu zersetzen beginnt. Bei 267° wurde die Silberlösung sofort gefällt.

In der Erwartung, dass die kleine Menge freigewordenen Chlors wieder absorbirt werden könne, wenn noch Kupferoxyd zugegen wäre, und dass alsdann eine höhere Temperatur keinen Nachtheil bringe, wurde — um die Verhältnisse mehr in Einklang mit den bei einer Analyse stattfindenden zu bringen — das Kupferchlorid bis auf einen Zoll aus dem Rohre herausgenommen und durch eine 4 Zoll lange Schichte von Kupferoxyd und Asbest ersetzt. Der Versuch wurde sodann wiederholt, während an Stelle eines Luftstromes ein Strom Sauerstoff durch den Apparat ging. Es zeigte sich, als das Thermometer auf 350° gestiegen war, noch keine Veränderung in der Silberlösung. Das entwickelte Chlor war also von dem Kupferoxyd zurückgehalten worden. Man darf somit bei Ausführung einer Analyse dem Luftbad eine Temperatur von mindestens 350° geben.

Analyse 1. Das angewendete Kupferoxyd war auf gewöhnliche Weise bereitet und stark geglüht worden. Das Gemisch von 5 Grm. Kupferoxyd mit Asbest nahm im Rohr eine Länge von 5 Zoll ein und die Temperatur des Luftbades wurde constant auf 350° gehalten. Nach Beendigung des Versuches war nur die hinterste Schichte des Asbestgemisches, etwa 1/2 Zoll lang, mit Kupferchlorid durchsetzt; es lässt diess also schliessen, dass für rasche und vollständige Absorption des Chlors die angewendete Temperatur günstig war.

Resultate der Analyse. 0,1682 Grm. Chloramyl gaben 0,3486 Grm. Kohlensäure, 0,1633 Grm. Wasser und 0,2233 Grm. Chlorsilber.

			Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	C_{10}	60	56,3910	56,522
Wasserstoff	H_{11}	11	10,3383	10,761
Chlor	Cl	35,4	33,2707	32,773
			100,0000	100,056

Analyse 2. Das angewandte Kupferoxyd war von demselben Präparat wie bei Analyse 1. Die Kupferoxyd- und Asbestschichte war 3 1/2 Zoll lang, enthielt aber dieselbe Menge Kupferoxyd wie vorhin, nämlich 5 Grm. Die Temperatur schwankte zwischen 250—253°. Nach Beendigung des Versuchs hatte die ganze Schicht bis auf die vordersten 3/4 Zoll das Ansehen von Kupferchlorid. Vergleicht man diess Resultat mit dem aus der vorigen Analyse, so findet man, dass

sich das Kupferchlorid über einen 5mal grösseren Raum ausgebreitet hatte, und man muss also bei Anwendung von stark geglühtem Kupferoxyd die Temperatur auf 350° steigern. Die Resultate der Analyse sind übrigens eben so genau wie in der vorigen Analyse.

Resultate der Analyse. 0,1669 Grm. Chloramyl gaben 0,3457 Grm. Kohlensäure, 0,1612 Grm. Wasser und 0,2213 Grm. Chlorsilber.

			Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	C_{10}	60	56,3910	56.489
Wasserstoff	H_{11}	11	10.3383	10,785
Chlor	Cl	35,4	33,2707	32,732
			100,0000	100,006

Analyse 3. Da es möglich schien, dass ein weniger stark geglühtes Kupferoxyd im Stande sein könnte, das Chlor bei einer niedrigeren Temperatur zu absorbiren, so benutzte ich bei dieser und den beiden folgenden Analysen ein braunes Kupferoxyd, welches durch Fällen mit Kali und Glühen über einer gewöhnlichen Gaslampe erhalten worden war. Das Luftbad hatte eine Temperatur von 150—158° und das Gemisch von Kupferoxyd und Asbest, welches 3 Grm. Kupferoxyd enthielt, nahm einen Raum von 4 Zoll ein. Obgleich die Resultate zeigen, dass die Temperatur des Luftbades zu niedrig war, so ist doch aus einer Vergleichung der mit stark geglühtem Kupferoxyd bei derselben Temperatur (siehe p. 181) erhaltenen Resultate ersichtlich. dass das braune Kupferoxyd entschieden vorzuziehen sei. Auch durch das Ansehen des Kupferoxydes nach der Verbrennung konnte man diess erkennen, denn das gebildete Chlorid war bei Anwendung des braunen Oxydes auf einen viel kleineren Raum beschränkt.

Resultate der Analyse. 0,1640 Grm. Chloramyl gaben 0,3504 Grm. Kohlensäure, 0,1562 Grm. Wasser und 0,1884 Grm. Chlorsilber.

			Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	C_{10}	60	56,3910	58.268
Wasserstoff	H_{11}	11	10,3383	10,582
Chlor	Cl	35,4	33.2707	28.360
			100,0000	97.210

Analyse 4. Es wurde dasselbe braune Kupferoxyd wie in Analyse 3 benutzt. Die Temperatur des Luftbades erreichte 170°. Am Ende der Verbrennung fand eine geringe Verkohlung statt, daher rührend dass die Hitze sich zu rasch nach Hinten ausbreitete, ehe die

Substanz vollständig verbrannt war. Wäre dieser Umstand nicht eingetreten, so glaube ich, dass trotz der niedrigen Temperatur des Luftbades die Analyse gut ausgefallen wäre. Das Chlorkupfer hatte sich über einen Raum von 2 ½ Zoll ausgebreitet, woraus man sieht, dass eine höhere Temperatur des Luftbades wünschenswerth gewesen wäre. Bei diesem Versuche betrug die Länge der Kupferoxyd- und Asbestschichte 4 Zoll und enthielt nur 1 Grm. Oxyd.

Resultate der Analyse. 0,1568 Grm. Chloramyl gaben 0,3195 Grm. Kohlensäure und 0,1522 Grm. Wasser.

			Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	C_{10}	60	56,3910	55,574
Wasserstoff	H_{11}	11	10,3383	10,784
Chlor	Cl	35,4	33,2707	–

Analyse 5. Das Kupferoxyd war dasselbe wie in 3 und 4, dagegen war die Temperatur des Luftbades bedeutend höher, zwischen 240—247° schwankend. Die 2 Grm. Kupferoxyd enthaltende Asbestmischung bildete eine 5 Zoll lange Schichte. Nach Beendigung der Verbrennung sah man das Chlorkupfer nur in der hintersten Schichte der Mischung in einer Ausdehnung von ¾ Zoll.

Resultate der Analyse. 0,1631 Grm. Chloramyl gaben 0,3383 Grm. Kohlensäure, 0,1557 Grm. Wasser und 0,2157 Grm. Chlorsilber.

			Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	C_{10}	60	56,3910	56,542
Wasserstoff	H_{11}	11	10,3383	10,607
Chlor	Cl	35,4	33,2707	32,649
			100,0000	99,798

In Folge der innigen Mischung mit einer grossen Menge Asbest ist nur eine geringe Quantität Kupfer- oder Zinkoxyd erforderlich und daher bedarf man auch nur wenig des Lösungsmittels für das Chlorid. In dieser Beziehung steht das neue Verfahren im auffallenden Gegensatze zu dem alten, bei welchem man eine grosse Menge Kalk anwenden muss und daher auch wieder einer entsprechenden Menge Säure bedarf, wodurch die Möglichkeit eines Fehlers sehr erhöht wird.

Ich habe das von Carius *) beschriebene Verfahren noch nicht probirt, da die Schwierigkeit Röhren zu erhalten, welche den bei Schwefelbestimmung entstehenden starken Druck auszuhalten vermögen,

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 116 1; diese Zeitschrift Jahrg. IV, p. 451.

kein besseres Gelingen seines Verfahrens zur Chlorbestimmung, das, obgleich complicirter, doch auf ähnliche Weise ausgeführt wird, versprach.

Der von meinem Verfahren gebotene Vortheil, die drei Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor in einer Verbrennung und ohne jegliche Schwierigkeit oder Gefahr bestimmen zu können, führt mich zu dem Glauben, dass mein Verfahren allen anderen vorgezogen werden wird.

Ueber die Eintheilung des Models bei den Aräometern mit gleichgradiger Scala.

Von

Dr. G. Th. Gerlach in Kalk bei Deutz *).

Der Model eines Aräometers ist derjenige ganze Aräometertheil, welcher beim Schwimmen im Wasser sich unter dem Wasserspiegel befindet.

Bei Gelegenheit eines gegenseitigen Vergleiches der allgemeinen Aräometerscalen **) wurden folgende Formeln gefunden, nach welchen sich die Grade der gleichgradigen Aräometerscalen auf das ensprechende specifische Gewicht reduciren lassen.

In diesen Formeln ist s = specifisches Gewicht,

n = die Anzahl der betr. Aräometergrade.

Das Zeichen + im Nenner des Bruches kommt bei den Flüssigkeiten in Anwendung, welche specifisch leichter sind als Wasser; hingegen das Zeichen — bei den Flüssigkeiten, welche specifisch schwerer sind als Wasser.

Formel für das hundertgradige Aräometer

$$\frac{100}{100 \pm n} = s$$

*) Aus der Monatschrift des Cölner Gewerbevereins (Augustheft 1866), vom Verf. mitgetheilt.

**) Diese Zeitschrift Jahrg. IV, p. 1.

Formel für das Aräometer nach Beck und Benteley

$$\frac{100}{100 \pm 0.5882 \,.\, n} = s$$

Formel für das Aräometer nach Baumé bei Flüssigkeiten leichter als Wasser

$$\frac{100}{100 + [0{,}6855 \,.\, (n - 10)]} = s \text{ bei } 10^\circ \text{ R.}$$

$$\frac{100}{100 + [0{,}6834 \,.\, (n - 10)]} = s \text{ bei } 12^\circ \text{ R.}$$

$$\frac{100}{100 + [0{,}6813 \,.\, (n - 10)]} = s \text{ bei } 14^\circ \text{ R.}$$

Formel für das Aräometer nach Baumé bei Flüssigkeiten schwerer als Wasser

$$\frac{100}{100 - (0{,}6855 \,.\, n)} = s \text{ bei } 10^\circ \text{ R.}$$

$$\frac{100}{100 - (0{,}6834 \,.\, n)} = s \text{ bei } 12^\circ \text{ R.}$$

$$\frac{100}{100 - (0.6813 \,.\, n)} = s \text{ bei } 14^\circ \text{ R.}$$

Formel für das holländische Aräometer

$$\frac{100}{100 \pm (0{,}69444 \,.\, n)} = s \text{ bei } 10^\circ \text{ R.}$$

Formel für das Aräometer nach Cartier bei Flüssigkeiten leichter als Wasser

für Grade unter 22° Cart. $\frac{100}{108{,}226 - [0.7312 \,.\, (22 - n)]} = s$ bei 10° R.

für Grade über 22° Cart. $\frac{100}{108{,}226 + [0{,}7312 \,.\, (n - 22)]} = s$ bei 10° R.

In allen diesen Formeln entspricht der Zähler 100 dem absoluten Gewicht der Flüssigkeit, und der Nenner dem bezüglichen Volumen der beim Schwimmen des Aräometers verdrängten Flüssigkeit.

Diese Formeln lassen sich in eine andere, dem gegenseitigen Vergleich mehr zugängliche Form überführen, wenn man in Rechnung zieht, in wie viel Grade der ganze Model des Instrumentes bei den verschiedenen Scalen getheilt wurde.

Es ist aus der Formel für das Aräometer nach Beck ersichtlich, dass jeder Grad nach Beck gleich ist 0,5882 Grad nach Gay-Lussac's Volumeterscala. 100 Grade der Volumeterscala, oder mit an-

deren Worten der Model des Instrumentes, wird also gleich sein 170,00 Graden nach Beck, denn:

$$0,5882 : 1 = 100 : 170.$$

Werden in einem Bruche soviel absolute Gewichtseinheiten zum Zähler genommen, als der Aräometer-Model Grade besitzt, so werden die Volumina der verdrängten Flüssigkeiten in directe Beziehung zu den Aräometergraden gebracht.

Das specifische Gewicht findet man dann beispielsweise für das Aräometer nach Beck nach der Formel:

$$\frac{170}{170 \pm n} = s$$

und umgekehrt berechnen sich die Grade aus einem gegebenen specifischen Gewichte nach der Formel:

$$\frac{170\,(1 - s)}{s} = n \text{ bei Flüssigkeiten leichter als Wasser,}$$

$$\frac{170\,(s - 1)}{s} = n \text{ bei Flüssigkeiten schwerer als Wasser.}$$

Berechnet man in derselben Weise die Gradigkeit der Model für die übrigen Aräometerscalen, so findet man für das Aräometer nach Baumé die Gradigkeit

145,88 bei 10° R.,
146,33 bei 12° R.,
146,78 bei 14° R.

Hieraus leiten sich folgende Formeln ab für Flüssigkeiten schwerer als Wasser:

$$\frac{145,88}{145,88 - n} = s \text{ bei } 10^\circ \text{ R.} \qquad \frac{145,88\,(s - 1)}{s} = n$$

$$\frac{146,33}{146,33 - n} = s \text{ bei } 12^\circ \text{ R.} \qquad \frac{146,33\,(s - 1)}{s} = n$$

$$\frac{146,78}{146,78 - n} = s \text{ bei } 14^\circ \text{ R.} \qquad \frac{146.78\,(s - 1)}{s} = n,$$

und weil bei den Graden für specifisch leichtere Flüssigkeiten als Wasser der Grad 10 Baumé bei dem specifischen Gewichte 1 liegt, so erhält man für die leichteren Flüssigkeiten die Formeln:

$$\frac{145,88}{135,88 + n} = s \text{ bei } 10^\circ \text{ R.} \qquad \frac{145,88 - (135,88\,.\,s)}{s} = n$$

$$\frac{146,33}{136,33 + n} = s \text{ bei } 12^\circ \text{ R.} \qquad \frac{146,33 - (136.33\,.\,s)}{s} = n$$

$$\frac{146{,}78}{136{,}78 + n} = s \text{ bei } 14^\circ \text{ R.} \qquad \frac{146{,}78 - (136{,}78 \,.\, s)}{s} = n$$

Für das holländische Aräometer findet man die Gradigkeit des Models 144,001; mithin ergeben sich die Formeln

für specifisch leichtere Flüssigkeiten als Wasser

$$\frac{144}{144 + n} = s \qquad \frac{144\,(1 - s)}{s} = n$$

für specifisch schwerere Flüssigkeiten als Wasser

$$\frac{144}{144 - n} = s \qquad \frac{144\,(s - 1)}{s} = n$$

Für das Instrument nach Cartier sind verschiedene Formeln nöthig, je nach der Construction des Instrumentes. Da 16° Baumé = 15° Cartier, so wird der Model des Aräometers vom specifischen Gewicht 1 (bei 10° R.) ab, in 136,763 Grade getheilt,

denn 16 : 15 = 145,88 : 136,763.

Ich habe schon bei einer früheren Gelegenheit nachgewiesen, dass über die ganze Construction dieses Instrumentes die grösste Unsicherheit herrscht, welche das Aräometer nach Cartier geradezu unbrauchbar macht.

Dieses sonderbare Instrument erfreut sich leider immer noch in einigen Ländern nach hergebrachtem Schlendrian der gedankenlosen Anwendung seiner Bewunderer, und es spielt im Spiritushandel vielleicht gerade wegen seiner Unsicherheit eine beliebte Rolle.

Es leuchtet ein, dass diejenige Aräometerscala die vollkommenste ist, welche sich durch Einfachheit auszeichnet und, auf rationelle Basis gestützt, am übersichtlichsten den Zusammenhang mit den specifischen Gewichten erkennen lässt. Die von Gay-Lussac in Vorschlag gebrachte 100gradige Eintheilung des Aräometermodels entspricht dieser Anforderung vollständig.

Für specifisch leichtere Flüssigkeiten als Wasser gelten die Formeln

$$\frac{100}{100 + n} = s \qquad \frac{100\,(1 - s)}{s} = n$$

für specifisch schwerere Flüssigkeiten

$$\frac{100}{100 - n} = s \qquad \frac{100\,(s - 1)}{s} = n$$

Laut eines soeben erschienenen Ministerial-Erlasses der königlich preussischen Regierung wird ein Aräometer in Vorschlag gebracht,

dessen Grade sich nach der Formel $\frac{400}{400 \pm n} = s$ in das specifische Gewicht überführen lassen. Der Model des Aräometers wurde also in 400 Theile getheilt. Dass mit der Eintheilung des Models in 400 Grade, statt in 100 oder 1000 Grade, keine Vervollkommnung des Gay-Lussac'schen Instrumentes herbeigeführt wurde, liegt auf der Hand; es bietet aber trotzdem dieses Berliner Aräometer so unendliche Vortheile gegen die seither gebräuchlichen empirischen Scalen, dass die allgemeine Benutzung dieses Instrumentes nur erwünscht sein kann.

Der Handel und die Technik bedürfen neben der Scala für specifische Gewichte noch eine in gleiche Grade getheilte Scala; weil bei allen Mischungen die Concentrationsgrade der Lösungen den Aräometergraden nahezu proportional sind. Die Concentrationsgrade würden den Aräometergraden vollständig proportional sein, wenn nicht beim Mischen aller Flüssigkeiten eine grössere oder geringere Volumenveränderung stattfände. Das Verhältniss der specifischen Gewichte ist in dieser Beziehung weit weniger übersichtlich und bedarf jedesmal einer mehr oder minder complicirten kleinen Rechnung. Dieses Bedürfniss nach einem Aräometer mit gleichgradiger Scala kann allein die Thatsache erklären, dass das Baumé'sche Instrument bei allen seinen unverkennbaren Mängeln sich so lange erhalten hat und eine so fabelhafte Verbreitung finden konnte.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung des Fluors, namentlich auch in Silicaten.

Von

R. Fresenius.

Bei Gelegenheit der Untersuchung der bei Staffel, unweit Limburg a. d. L., vorkommenden Phosphorite *) hatte ich Gelegenheit, mich aufs Beste zu überzeugen, wie wenig geeignet alle bisher in Vorschlag gebrachten Methoden zur Bestimmung des Fluors sind, namentlich, wenn es sich darum handelt, kleinere Fluorgehalte in Mineralien, insbesondere in kieselsäurehaltigen, mit Genauigkeit zu ermitteln.

Wöhler's Verfahren, bei welchem das Fluor als Kieselfluor entwickelt und aus dem Gewichtsverluste des Apparates bestimmt wird, kann in solchen Fällen ebenfalls keine sehr genauen Resultate liefern, weil man, abgesehen von Anderem, einen verhältnissmässig grossen und schweren Apparat anwenden muss und nur eine kleine Gewichtsabnahme erwarten kann.

Unter diesen Umständen versuchte ich es, dieses Verfahren in ähnlicher Art umzugestalten, wie man — wenn es sich um recht genaue Bestimmung kleiner Kohlensäuregehalte handelt, — die früher übliche Bestimmungsmethode der Kohlensäure umgestaltet hat, das heisst so, dass das entwichene Kieselfluorgas nicht aus der Gewichtsabnahme des Entwickelungsapparates, sondern aus der Gewichtszunahme eines leichten Absorptionsapparates bestimmt wird.

So einfach die Sache im Principe war, so gelang es mir doch erst nach sehr zahlreichen Versuchen das Ziel zu erreichen. Ich will mit Aufzählung der vergeblichen Experimente nicht ermüden, sondern mich gleich zur Anführung der Vorbedingungen des Gelingens und zur Beschreibung des Apparates und Verfahrens wenden, bei dem ich

*) Jahrbuch des Vereins für Naturkunde im Herzogthum Nassau Heft 19 und 20, S. 41 ff.

schliesslich stehen geblieben bin und welches in der That vollkommen geeignet ist, selbst ziemlich strenge Anforderungen zu befriedigen.

1. Vorbedingungen des Gelingens.

a) Als erste Bedingung ist hervorzuheben, dass die Fluorverbindung zu unfühlbarem Pulver zerrieben sein muss, weil sonst auf vollständige Zersetzung derselben nicht gerechnet werden kann.

b) Als Kieselsäure wendet man fein zerriebenen Quarz an. Das Pulver wird, um es von etwa vorhandenen organischen Substanzen zu befreien, an der Luft ausgeglüht. Mit künstlich bereiteter Kieselsäure — durch Einwirkung von Kieselfluorgas auf Wasser und Glühen des Kieselsäurehydrates dargestellt — wurden ganz unbefriedigende Resultate erhalten, offenbar desshalb, weil die Theilchen des Flussspaths und die viel lockereren der so erhaltenen Kieselsäure beim Uebergiessen mit Schwefelsäure nicht neben einander gelagert blieben, in Folge welches Umstandes Fluorwasserstoffgas mit Kieselfluorgas entweichen konnte. — Das Pulver des Fluor enthaltenden Minerals wird, wenn es nicht schon Kieselsäure in reichlicher Menge enthält, mit überschüssigem Quarzpulver, bei einem reinen Fluormetall etwa im Verhältniss 1 : 10 bis 1 : 15, innig gemischt und die Reibschale mit Quarzpulver nachgespült.

c) Die Zersetzung des Gemenges von Fluormetall und Quarzpulver ist mit reiner concentrirter Schwefelsäure von etwa 1,848 spec. Gew. zu bewirken. Die Säure darf weder Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes noch schweflige Säure enthalten, muss farblos und von organischen Substanzen frei sein.

d) Als günstigste Temperatur zur Zersetzung bezeichne ich 150 bis 160° C. Bei einer niedrigeren Temperatur erfordert die Zersetzung und das vollständige Austreiben des Kieselfluorgases zu lange Zeit, bei einer höheren verflüchtigt sich zu viel Schwefelsäure. Weil die Temperatur in den genannten Grenzen erhalten werden muss, ist es erforderlich, sie nicht nach blosser Schätzung, sondern unter Anwendung eines Thermometers zu reguliren.

e) Durch blosses Erhitzen des Gemenges von Fluormetall- und Quarz-Pulver mit concentrirter Schwefelsäure auf 150 — 160° C. gelingt es nicht, alles Fluor als Kieselfluorgas auszutreiben. Um diesen Zweck zu erreichen, ist es nothwendig, Luft durch die erhitzte Flüssigkeit in andauerndem Strome zu leiten, und zwar kann man auf Grund meiner zahlreichen Versuche annehmen, dass zu einer Analyse 2 – 4

Stunden hindurch sich, während welcher Zeit 12—15 Liter Luft durch den Apparat strichen. Enthält diese Luft Staub von organischen Substanzen, [illegible] oder [illegible], wie dies bei Laboratoriumsluft oft der Fall, so wird dadurch die Genauigkeit des Resultats beeinträchtigt, weil diese Körper [illegible], an die heisse concentrirte Schwefelsäure zur Bildung von schwefliger Säure und Kohlensäure Veranlassung geben, welche — in den gewogenen Absorptionsapparaten zurückgehalten — deren Gewichtszunahme fälschlich erhöhen. Dasselbe ist der Fall, wenn man die Luft durch lange und neue Kautschukschläuche leitet, weil ihr so organische Substanzen beigemengt. Alle diese Fehlerquellen werden in genügender Art vermieden, wenn man die Bestimmung nicht im Laboratorium, sondern an einem geeigneten Orte im Freien ausführt und alle Verbindungen mit kurzen und ausgewaschenen Kautschukschläuchen herstellt. Eventuell könnte die zu verwendende Luft auch, bevor sie in die Reinigungsapparate eintritt, über glühendes Kupferoxyd geleitet werden, doch habe ich diese den Apparat complicirter machende Methode anzuwenden nicht als nöthig befunden. Es genügt vielmehr vollkommen, wenn man die bei Anwendung reiner Luft und kurzer Kautschukverbindungen noch bleibende geringe Fehlerquelle durch eine Correction beseitigt, welche darin besteht, dass man für jede Stunde, während welcher Luft durch die erhitzte Schwefelsäure streicht, [illegible] Grm. von der Gewichtszunahme der Absorptionsapparate in Abzug bringt. Diese Correction gründet sich auf zur Ermittelung der Grösse dieses kleinen Fehlers eigens angestellte Versuche.

f) Leitet man Luft durch auf 150—160° C. erhitzte Schwefelsäure und lässt sie dann durch Barytwasser austreten, so trübt sich letzteres stark, ein Beweis, dass unter diesen Umständen in der Luft Schwefelsäurehydrat abdunstet. Bei dem Verfahren ist es somit erforderlich, diese Schwefelsäurehydratdämpfe durch eine Substanz zurückzuhalten, welche das Kohlensäuregas nicht absorbirt. Nach vielen vergeblichen Versuchen wurde der Zweck schliesslich dadurch vollkommen erreicht, dass man die Luft erst durch ein leeres U-förmiges Rohr streichen liess, in welchem sich kleine Schwefelsäuretröpfchen ansetzten, dann durch ein zweites, dessen vorderer Schenkel Stückchen geschmolzenen Chlorcalciums und dessen hinterer Schenkel Bimssteinstückchen enthielt, die nach der von Stolba*) angegebenen Methode mit wasserfreiem Kupfervitriol überzogen waren. Die geringen Mengen Schwefelsäure-

*) Diese Zeitschrift Jahrg. 1. p. 368.

hydrat, welche noch zum Chlorcalcium gelangen, bilden dort schwefelsauren Kalk und Spuren von Chlorwasserstoff, welche von dem Kupfervitriol zurückgehalten werden.

g) Zur Absorption des Kieselfluorgases dient ein U-förmiges Rohr von etwa 10—12 Cm Schenkellänge und etwa 12 Mm. Weite. Dasselbe enthält in dem dem Gasstrome zugewandten Schenkel, zwischen Baumwollpfropfen, mit Wasser befeuchtete Bimssteinstückchen, in der unteren Biegung und der Hälfte des anderen Schenkels Natronkalk, im oberen Theil des zweiten Schenkels, zwischen Baumwollpfropfen, geschmolzenes Chlorcalcium. Das mit der Füllung versehene Rohr wiegt etwa 40—50 Grm. Zur Ergänzung der Absorption dient ein hinter dem ersten angebrachtes, halb mit Natronkalk und halb mit geschmolzenem Chlorcalcium gefülltes U-förmiges Rohr und zur Aufnahme des durch die bedeutende Menge schwefelsäure-trockener *) Luft aus den Absorptionsröhren entführten kleinen Wasserquantums ein Röhrchen, welches in der unteren Biegung mit reiner concentrirter Schwefelsäure benetzte Glasstückchen enthält. Die Gewichtszunahme dieser drei Absorptionsröhren ist der Ausdruck für das aufgenommene Kieselfluorgas.

2. Apparat.

Aus dem in 1. Mitgetheilten erklärt sich nun leicht die Einrichtung des auf Tafel II. Fig. 1 abgebildeten Apparates.

A ist der zum Hervorbringen des Luftstromes nothwendige Gasometer. Er wird an einem geeigneten Orte im Freien mit reiner atmosphärischer Luft gefüllt (vergl. 1. e). Die Waschflasche b ist zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure, das U-förmige Rohr c mit Natronkalk, das d mit Glasstückchen gefüllt, welche mit concentrirter Schwefelsäure benetzt sind. Die auf diese Art von Wasserdampf und Kohlensäure befreite schwefelsäuretrockne Luft gelangt in die Zersetzungs-Kochflasche e von etwa 250 CC. Jnhalt. Dieselbe steht auf einer auf einem Dreifusse ruhenden Eisengussplatte, welche in ihrer Mitte durch eine Gasflamme erhitzt wird. Die Kochflasche f ist zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt. Jn dem nicht dicht schliessenden Stopfen derselben ist ein Thermometer eingesetzt, dessen Kugel in die Schwefelsäure reicht. Man gibt den Kochflaschen e und f

---

*) Vergl diese Zeitschrift 4. 184.

solche Stellung auf der Eisenplatte, dass sie von der direct erhitzten Stelle gleichweit entfernt sind, so dass die Temperatur in f der in e möglichst gleich ist und somit die Beobachtung des Thermometers in f einen Schluss auf die Temperatur in e zulässt.

Die aus e austretende, mit Kieselfluorgas und etwas Schwefelsäurehydratdampf beladene Luft gelangt zuerst in das leere U-förmige Rohr g, dann in das U-Rohr h, welches in dem dem Gasstrome zugewandten Schenkel geschmolzenes Chlorcalcium, in dem anderen Schenkel mit wasserfreiem Kupfervitriol imprägnirten Bimsstein enthält. Wie sich aus 1. f ergibt, dienen die Röhren g und h dazu, die geringe Menge Schwefelsäurehydrat und das dadurch etwa ausgetriebene Chlorwasserstoffgas zurückzuhalten. Es ist nothwendig, dass Chlorcalcium wie Kupfervitriol wasserfrei sind, weil sie sonst Kieselfluorgas zersetzen und zurückhalten würden.

Der Luftstrom gelangt nun in die gewogenen Absorptionsapparate i, k und l, welche in der in 1. g beschriebenen Weise gefüllt sind, d. h. von denen i mit Wasser benetzten Bimsstein, Natronkalk und Chlorcalcium, k Natronkalk und Chlorcalcium und l mit concentrirter Schwefelsäure benetzte Glasstückchen enthält. Hierdurch wird alles Kieselfluorgas, alle von Kieselfluorwasserstoffsäure aus dem Natronkalk möglichenfalls entbundene Kohlensäure und aller fortgeführte Wasserdampf zurückgehalten, und es gelangt daher die hiervon befreite Luft durch das Schutzrohr m ins Freie. Das letztere enthält in dem l zugewandten Schenkel Chlorcalcium, in dem anderen Natronkalk.

3. Ausführung des Versuchs.

Hat man den in 2. beschriebenen Apparat mit Sorgfalt und — was bei Anwendung von mit Siegellack überzogenen Stopfen leicht ist — vollkommen gut schliessend hergerichtet, so ist die Ausführung des Versuchs eine einfache und bei einiger Umsicht nicht leicht misslingende Aufgabe. Man wäge eine so grosse Quantität der Substanz ab, dass die Menge des auftretenden Fluorkiesels wo möglich nicht unter 0,1 Grm. beträgt. Da der Apparat die Anwendung von 20 und mehr Grm. Substanz leicht zulässt, so wird man dieser die Genauigkeit des Resultates steigernden Bedingung in der Regel leicht entsprechen können. Enthält die Substanz, in welcher der Fluorgehalt bestimmt werden soll, kein kohlensaures Salz, so ist sie im ganz fein zerriebenen Zustande zur Analyse geradezu geeignet, im anderen Falle muss vor Allem das kohlensaure Salz weggeschafft werden. Es geschieht diess, indem man

die abgewogene Menge des feinen Pulvers mit Wasser erhitzt, Essigsäure zusetzt bis zum geringen Vorwalten, auch — wenn das Fluor als in Wasser lösliches Fluormetall vorhanden sein sollte — essigsauren Kalk. Nachdem man im Wasserbade zur Trockne verdampft hat, behandelt man den Rückstand mit Wasser, filtrirt, wäscht das Unlösliche mit Wasser aus, trocknet, trennt möglichst vollständig vom Filter und fügt die Filterasche hinzu.

Das ursprüngliche oder nach Angabe von den kohlensauren Salzen befreite trockne Pulver mischt man, wenn erforderlich, innig mit der entsprechenden Menge feinen Quarzpulvers (vgl. 1. b), fügt etwa 40—50 CC. reine concentrirte Schwefelsäure (1. c) hinzu, schaltet die Zersetzungsflasche in den zuvor hergerichteten Apparat, dessen Röhren i, k und l gewogen sind, ein, etablirt einen mässigen Luftstrom, dessen Blasen dicht am Boden der Zersetzungsflasche austreten, erhitzt die Eisenplatte, schüttelt e öfters um und steigert die Temperatur ganz allmählich, bis das Thermometer in f 150 — 160° C. zeigt. Die beginnende Zersetzung lässt sich nicht allein daran erkennen, dass in der erhitzten Flüssigkeit Gasblasen, namentlich am Flüssigkeitsrande, sichtbar werden, sondern auch an der Kieselsäureausscheidung im Rohre i. Sobald die Gasblasen am Flüssigkeitsrande, die man durch Umschwenken zum Verschwinden bringt, sich nicht mehr erneuern, was bei kleinen Mengen von Fluormetall (0,1 Grm.) nach einer Stunde, bei grösseren (1,0 Grm.) nach 2—3 Stunden der Fall zu sein pflegt, entfernt man die Lampe unter der Eisenplatte, unterbricht den Luftstrom, nimmt die gewogenen Absorptionsröhren i, k und l heraus und verbindet, während man dieselben wägt, h mit m durch eine Glasröhre. Nach dem Wägen schaltet man die Röhren wieder ein, erhitzt neuerdings auf 150—160° C., stellt den Luftstrom her, lässt den Versuch ½—1½ Stunden weiter gehen, unterbricht denselben dann wie zuvor und wägt i, k und l wiederum. Zeigt sich keine oder keine nennenswerthe Gewichtszunahme mehr, so ist die Analyse beendigt, zeigt sich dagegen eine solche, so muss sie fortgesetzt werden, bis diess Ziel erreicht ist.

Von der gesammten Gewichtszunahme von i + k + l zieht man alsdann für jede Stunde, während welcher der Luftstrom etablirt war, 0,001 Grm. ab (vergl. 1. e), der Rest ist das aufgetretene Kieselfluor. Multiplicirt man dessen Gewicht mit $\frac{Fl_2}{Si\,Fl_2} = \frac{38}{52} = 0,73077$, so ergibt sich daraus die Menge des Fluors in der zersetzten Substanz.

4. Resultate.

Von den sehr zahlreichen Versuchen, welche zum Behufe der Ausbildung des Verfahrens erforderlich waren, führe ich nur die drei letzten an, welche nach der bereits möglichst vervollkommneten Methode ausgeführt worden sind.

a) 0,3540 Grm. eines ganz farblosen, vollkommen reinen Flussspaths lieferten nach 1 1/2 Stunden, während welcher bei 150—160° C. 8 Liter Luft den Apparat passirt hatten, Gewichtszunahme

des	Hauptabsorptionsrohres i	0,2251
»	Hülfsabsorptionsrohres k	0,0010
»	Schwefelsäurerohres l	0,0050
	Summa	0,2311.

Nach weiteren 1 1/2 Stunden, während welcher bei 150—160° C. 8 Liter Luft den Apparat passirt hatten, betrug die weitere Gewichtszunahme

von	i	0,0007
»	k	0,0030
»	l	0,0040
Summa		0,0077.

Zieht man von der Gesammtzunahme	0,2388
als Correction für 3 Stunden (vergl. 1. e) ab . . .	0,0030
so bleiben	0,2358 Grm.

Kieselfluor, entsprechend 0,172315 Fluor, oder 48,68 Proc., während der Berechnung nach reines Fluorcalcium 48,72 Proc. Fluor enthält.

b) 0,8025 Grm. ganz reinen Kryoliths lieferten nach 2 Stunden, während deren 10 1/2 Liter Luft bei 150—160° C. den Apparat passirt hatten, Gewichtszunahme

von	i	0,5500
»	k	0,0052
»	l	0,0094
Summa		0,5646.

Nach weiteren 1 1/2 Stunden, während welcher 10,5 Liter Luft bei 150—160° C. durch den Apparat geleitet worden waren, betrug die weitere Gewichtszunahme

von	i	0,0230
»	k	0,0037
»	l	0,0039
Summa		0,0306.

Nach einer weiteren Stunde, während welcher 7 Liter Luft bei 150—160° C. den Apparat passirten, hatte noch zugenommen

i	um	0,0020
k	um	0,0012
l	um	0,0010
Summa		0,0042.

Zieht man von der Gesammtgewichtszunahme, d. h. von 0,5994 ab als Correction für 4½ Stunden Dauer der Operation 0,0045 (vergl. 1. e), so bleiben 0,5949, entsprechend 0,434715 Fluor oder 54,17 Proc. Die Formel $3NaFl, Al_2Fl_3$ verlangt 54,18. Berzelius fand 54,07.

c) Um die Genauigkeit auch für kleinere Fluormengen zu erproben, wurden 0,1002 Grm. reinen Flussspaths zersetzt. Die Dauer der Operation betrug 1 Stunde, während welcher 6 Liter Luft bei 150—160° C. den Apparat passirten.

Es betrug die Gewichtszunahme

von	i	0,0640
»	k	0,0022
»	l	0,0044
		0,0706.

Zieht man hiervon ab für 1 Stunde Operationszeit 0,0010

so bleiben 0,0696,

entsprechend Fluor 0,0508 Grm., während die genommene Menge Flussspath enthielt 0,0488, somit wurden hier zuviel erhalten 0,0020.

Ueber die für Chinabasen in Frage gestellte Anwendbarkeit der Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Will.

Von

Ed. Meusel.

Im 4. Jahrg. dieser Zeitschrift, S. 322 ff., veröffentlichte van der Burg in seinen Mittheilungen über Chinaalkaloïde als Anschluss einige Resultate über die Varrentrapp-Will'sche Stickstoffbestimmung mit Natronkalk.

Durch wiederholte, unter verschiedenen Verhältnissen angestellte Versuche kommt er zu nachstehenden Schlüssen:

1) Die Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Will kann auf Chinabasen nicht angewandt werden.
2) Eine höhere Temperatur befördert die Bildung von Ammoniak oder analogen Körpern *).
3) Bei Chinin und Cinchonidin erfolgt durch eine sehr starke Hitze wieder Zersetzung der flüchtigen Basen.

Gestützt auf Stickstoffbestimmungen in noch einigen anderen Körpern schliesst die Arbeit mit der Anzweifelung der Vortrefflichkeit des Will-Varrentrapp'schen Verfahrens.

Die als Belege mitgetheilten Resultate waren ebenso merkwürdig durch auffallendes Abweichen unter einander, als auch durch die oft bedeutende Differenz mit der zu findenden Stickstoffmenge.

Herr Geh. Hofrath Fresenius veranlasste mich daher, einen Theil der durch van der Burg gemachten Bestimmungen zu wiederholen.

Ausgeführt wurden dieselben mit dem hier im Gebrauche stehenden v. Babo'schen Gas-Verbrennungsofen mit Bunsen'schen Brennern. — Das gebildete Ammoniak wurde in vorgeschlagener titrirter Säure aufgefangen.

Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

1. Chinin.

a) 0,8665 Grm. zwischen 120° und 130° getrocknetes Chinin gaben in einer 6 Decimeter langen Röhre bei stärkster Hitze 0,08848 NH_3 = 0,072872 N. In Procenten ausgedrückt 8,41.

b) 0,7241 Grm. desselben Chinins in einer nur 2,5 Decimeter langen Röhre bei nur halber Oeffnung der Gashähne gaben 0,07438 NH_3 = 0,06125 N, in Procenten 8,46.

Die Formel verlangt:	Van der Burg fand:
8,64 Proc.	0,59 Proc.
	2,35 »
	0,92 »
	5,04 »
	3,84 »

*) Uebereinstimmend mit Will und Varrentrapp. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, p. 266.

2. Chinidin.

0,5655 Grm. Chinidin bei 120° getrocknet, lieferten 0,05714 NH_3 = 0,04706 N = 8,5 Proc.

Zu erhalten war nach der für Chinidin aufgestellten Formel 8,64 Proc.

Van der Burg erhielt als Resultate:

0,651 Proc.
1,850 »
7,585 »

3. Cinchonidin.

0,6897 Grm. Cinchonidin, bei 120° C. getrocknet, lieferten 0.073029 NH_3 = 0,06014 N = 8,72 Proc.

Die Formel verlangt:	Van der Burg fand:
9,09 Proc.	1,58 Proc.
	7,74 »
	3,71 »

4. Cinchonin.

a) 0,7059 Grm. Cinchonin, bei 120° C. getrocknet, gaben bei einer Verbrennung mit Holzkohlen 0,070705 NH_3, entsprechend 0,058227 N = 8,25 Proc.

b) 0,5362 Grm. im Gasofen verbrannt ergaben 0,057231 NH_3, entsprechend 0,047131 N oder 8,79 Proc.

Die Formel verlangt:	Van der Burg fand:
9,09 Proc.	4,00 Proc.
	4,93 »
	1,40 »
	5,65 »
	8,24 »

Für Brucin und Narcotin liegen von Varrentrapp und Will selbst gefundene höhere Resultate vor als die van der Burg'schen.

Die Stickstoffbestimmung des Morphins stimmt ungefähr mit der Formel, dafür ist aber beim Strychnin wieder eine grössere Abweichung.

Auch in diesem wurde der N als NH_3 bestimmt und es lieferten 0,7594 Grm. Strychnin 0,075016 NH_3, entsprechend 0,06295 N = 8,29 Proc.

Die für Strychnin gültige Formel verlangt 8,38 Proc. Van der Burg erhielt einmal 6,19 Proc., ein zweites Mal, bei erhöhter Temperatur 7,51 Proc.

Van der Burg hat ausser den eben besprochenen reinen Alkaloiden auch noch die Platincyanverbindungen der Chinabasen der Stickstoffbestimmung unterworfen. Durch die hierbei erhaltenen, theils ganz unerklärlichen Resultate, wurde er auch veranlasst, die Anwendung der Stickstoffbestimmung auf wasserleeres Blutlaugensalz zu untersuchen. Auch hier bekam er eine Differenz von 1,33 Proc., während wiederholte Versuche mir nur um 0,1, höchstens um 0,2 Proc. von der berechneten Menge abweichende Werthe lieferten.

Ich begnüge mich damit, die von mir erhaltenen Resultate einfach mitzutheilen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

(Fortsetzung des Berichts von Seite 140.)

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

R. Fresenius.

Unterscheidung von Antimon- und Arsenwasserstoff. Dragendorff *) machte die Erfahrung, dass Antimonwasserstoff durch festes Kalihydrat unter Abscheidung seines ganzen Antimongehaltes zersetzt wird, so zwar, dass Antimonwasserstoff enthaltendes Wasserstoffgas durch eine Kalihydrat enthaltende Röhre geleitet ganz antimonfrei wurde, wenn die Kalischicht keine zu geringe Ausdehnung hatte und die Aetzkalistücke nicht allzugross waren. Das Kalihydrat überzieht sich hierbei mit einer metallglänzenden Schicht. — Arsenwasserstoff dagegen wird durch Kalihydrat nicht zerlegt. Leitet man daher Wasserstoffgas, welches etwas Arsen- und etwas Antimonwasserstoff beigemischt enthält, durch eine Kalihydrat in 3—4 Zoll langer Schicht enthaltende Röhre, so tritt mit dem Wasserstoff nur der Arsenwasserstoff aus, wäh-

*) In einem der Redaction übersandten Schriftchen: „Materialien zur gerichtlich-chemischen Analyse," S. 34.

rend alles Antimon vom Kalihydrat zurückgehalten wird. — Kalilauge von 1,25 spec. Gew. ist auf Antimonwasserstoff zwar nicht ganz ohne zersetzenden Einfluss, doch ist die Zersetzung keine vollständige.

Setzt man die Kalihydratstücke, welche zur Zerlegung des Antimonwasserstoffs gedient haben, der Einwirkung der atmosphärischen Luft von gewöhnlichem Feuchtigkeitsgehalte aus, so verschwindet der metallglänzende Ueberzug bald und die Stücke zeigen wieder ihre ursprüngliche Weisse. — Bringt man die mit dem metallischen Ueberzug versehenen Stücke in Wasser, so scheiden sich, indem das Kalihydrat in Lösung übergeht, metallglänzende Flocken ab. Versucht man letztere auf einem Filter zu sammeln, so verschwinden sie meist, noch ehe die Flüssigkeit durchgelaufen, vollständig. Im farblosen Filtrate findet sich Antimon gelöst. Der Verf. betrachtet den metallglänzenden Ueberzug vorläufig als Antimonkalium und erklärt die Lösung desselben unter der Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit durch die Oxydation zu antimonsaurem Kali.

Grenzen einiger Arsenreactionen. J. Franck *) theilt seine Erfahrungen mit in Betreff der Empfindlichkeitsgrenze der Arsenreaction nach dem Verfahren von Marsh, Fresenius-Babo, Reinsch und Rieckher. Seine Resultate sind die folgenden:

Es wurden gefunden nach dem Verfahren von

Rieckher **): $^1/_{500}$ Mgrm. AsO_3 in 3millionenfacher Verdünnung.

Reinsch: $^1/_{100}$ Mgrm. AsO_3 in 5hunderttausendfacher Verdünnung.

Fresenius-Babo: $^1/_{500}$ Mgrm. AsS_3.

Marsh ***): $^1/_{8000}$ Mgrm. AsO_3 in 150millionfacher Verdünnung.

Vergleicht man diese Resultate mit allen früher erhaltenen, so findet man grosse Abweichungen und zwar ohne Ausnahme in der Art, dass der Verfasser mit Hülfe der genannten Reactionen viel geringere Mengen glaubt auffinden zu können, als alle früheren Experimentatoren.

Otto †) z. B. sagt von dem nach Berzelius-Marsh mit $^1/_{100}$ Mgrm. erhaltenen Spiegel, dass man denselben, wenn man die

*) Neues Jahrb. f. Pharmacie 25. 1.

**) Diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 205.

***) Richtiger Berzelius-Marsh, denn es war Berzelius, der die Abscheidung des Arsens aus dem Arsenwasserstoff enthaltenden Wasserstoffgas durch Erhitzen der Röhre zuerst empfohlen hat. R. F.

†) Graham-Otto's Lehrb. d. Chem. II. 3. 609.

Röhre auf weisses Papier legte, als einen vollkommen deutlichen, bräunlichen Anflug habe erkennen können, — bei Anwendung einer grösseren Gasentwickelungsflasche gab diese Arsenmenge erst bei einer über eine Stunde fortgesetzten Glühung der Röhre einen erkennbaren Anflug, — die von Franck als entdeckbar bezeichnete Menge aber ist 30 Mal kleiner. Scherer *) konnte durch Reduction des arsenigsauren Silberoxyds nur noch $^1/_{10}$ Mgrm. bei 200,000facher Verdünnung entdecken, somit ist die von Franck bei Anwendung dieses Verfahrens noch auffindbare Menge 50 Mal geringer. Schneider **) erhielt in Otto's Laboratorium aus 1 Mgrm. AsO_3 durch Glühen mit Cyankalium und kohlensaurem Natron im Kohlensäurestrom keinen Spiegel mehr, Franck erhielt mit weniger als $^1/_{500}$ dieser Menge (bei jenem bezieht sich die Gewichtsangabe auf AsO_3, bei diesem auf AsS_3) noch einen schwachen Anflug. Nach Reinsch und nach Scherer ist die Empfindlichkeitsgrenze der Kupferprobe bei der Verdünnung 1 : 250,000, nach Franck erst bei 1 : 500,000 zu finden.

Kommt auch bei Bestimmung von Empfindlichkeitsgrenzen viel darauf an, was der Eine oder der Andere noch erkennbar nennt, so dürfte doch die hierdurch entstehende Unsicherheit kaum genügen, so grosse Verschiedenheiten in den Angaben zu erklären.

Verhalten des Kupfers und Silbers zu den Auflösungen der arsenigen, schwefligen, selenigen und phosphorigen Säure. H. Reinsch ***) theilt eine Reihe von Versuchen über das Verhalten metallischen Kupfers und Silbers mit, welche zum Theil dazu dienen, frühere Publikationen des Verfassers zu vervollständigen und zu ergänzen. Zur Unterscheidung der auf Kupfer durch arsenige und durch schweflige Säure entstandenen Beschläge empfiehlt derselbe Erhitzen des beschlagenen Kupferdrahtes in einer Glasröhre. Der durch schweflige Säure hervorgebrachte Beschlag bleibt unverändert, der durch arsenige Säure entstandene liefert ein Sublimat von arseniger Säure, während der Kupferdraht wieder metallisches Aussehen annimmt. In einer heissen salzsauren, etwas selenige Säure enthaltenden Flüssigkeit beschlägt sich Kupfer sogleich schwarz; lässt man die Flüssigkeit einige Zeit über dem Kupfer stehen, so färbt sie sich hellroth, von ausgeschiedenem Selen. Die Reaction ist so empfindlich, dass die geringsten Mengen

---

*) Diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 205.

**) Graham-Otto's Lehrb. d. Chem. III. 2. 621.

***) Neues Jahrb. f. Pharm. 25. 202.

Selen auf diese Weise erkannt werden können. Der Selen-Kupfer-Beschlag blättert sich von dem aus der Flüssigkeit genommenen Drahte leicht ab. Beim Erhitzen des beschlagenen Drahtes in einer Glasröhre hält man einen metallisch glänzenden schwarzen Beschlag von Selenkupfer, das Kupfer erscheint nach dem Glühen dunkelbleigrau. Silberdraht verhält sich gegen selenige und schweflige Säure wie Kupferdraht. Beim Glühen bildet sich auf dem durch die Wirkung von schwefliger Säure geschwärzten Silberdraht eine festsitzende Schicht Schwefelsilber. In einer heissen salzsauren Lösung von arseniger Säure bleibt ein Silberdraht längere Zeit glänzend (während sich ein Kupferdraht bekanntlich sogleich beschlägt), erst nach längerem Kochen bedeckt sich das Silber mit einzelnen graulichen Arsenflecken. Wendet man daher Kupferdraht und Silberdraht gleichzeitig an, so kann man arsenige Säure und schweflige Säure in einer heissen salzsauren Lösung leicht unterscheiden. In kochender verdünnter Salzsäure, welche etwas phosphorige Säure enthält, verändert sich anfangs weder Kupfer noch Silber. Nach Verlauf einer Viertelstunde erhält das Kupfer eine schwache dunklere Färbung, während das Silber unverändert bleibt. Gegen salzsaure Antimonoxydlösung verhält sich Silber wie gegen Arsenlösung.

Bestimmung des Molybdäns. Aus der Abhandlung Rammelsberg's *) „über die niederen Oxyde des Molybdäns" theile ich das für die analytische Chemie Wichtige in folgenden Sätzen mit:

1. Die vollständige Reduction der Molybdänsäure in Wasserstoffgas erfordert keine Weissglühhitze; sie erfolgt in einem Platinrohr über einer Gaslampe bei Quantitäten von einigen Grammen in 2 bis 3 Stunden. So verloren 2,97 Grm. Molybdänsäure 1,019 = 34,31 Proc. statt 34,28 Proc., welche der Berechnung entsprechen. Der Verf. empfiehlt daher, sofern ein derartiger Apparat zu Gebote steht, bei analytischen Arbeiten diese totale Reduction, anstatt der von H. Rose empfohlenen zu Bioxyd, weil letztere das genaue Einhalten einer bestimmten niederen Temperatur und öfteres Wägen erfordere und weil auch bei nahezu richtigem Gewichte der Inhalt des Reductionsgefässes nicht homogen, sondern unten grau, oben braun erscheine.

2. Bei Digestion mit Salzsäure und Zink bis zur Wiederlösung des bei Salzsäuremangel entstehenden Niederschlages und des überschüssigen Zinks erhält man eine Auflösung von Molybdänsesquioxyd

*) Pogg. Annal. 127. 281.

in Salzsäure, welche mittelst einer Lösung von übermangansaurem Kali ohne Schwierigkeit in eine Auflösung von Molybdänsäure in Salzsäure übergeführt werden kann. Die braune Farbe der Lösung geht erst in eine grüne über, dann verschwindet sie. Der Verf. fand somit die über diesen Gegenstand bereits von Pisani gemachten Angaben *) bestätigt.

3. Auch beim Kochen von Molybdänsäure mit Salzsäure und Kupfer entsteht Mo_2O_3, nicht wie Berzelius annahm MoO_2, wohl aber bildet sich letzteres bei Reduction der Molybdänsäure durch Molybdän, — aber nur bei fortgesetztem Digeriren und Kochen einer salzsauren Lösung von Molybdänsäure mit Molybdän ist die Reduction zu Bioxyd vollständig.

4. Das blaue Molybdänoxyd, durch Vermischen der in 3 besprochenen braunen salzsauren Bioxydlösung mit einer salzsauren Lösung von Molybdänsäure bereitet und mit einem Gemisch von Alkohol und Salmiaklösung ausgewaschen, fand der Verf. nach der Formel $Mo_2O_5 + 3$ aq. d. i. $(MoO_2, MoO_3) + 3$ aq. zusammengesetzt; bei Luftabschluss erhitzt bleibt die Verbindung wasserfrei zurück.

Bestimmung des Fluors. F. v. Kobell **) wandte bei der Bestimmung des Fluors in Eisen-Mangan-Phosphaten eine ganz eigenthümliche Methode zur Bestimmung des Fluors an. Sie setzt voraus, dass die zu analysirenden Verbindungen sich leicht zersetzen lassen, in Schwefelsäure löslich und frei von Kieselsäure sind, sowie, dass man eine Anzahl Trichterröhren von einer und derselben Sorte böhmischen Glases mit glockenförmigen Trichtern habe, dass man den Kieselsäuregehalt dieses Glases kenne, auch sich überzeugt habe, dass das betreffende Glas weder von concentrirter heisser Schwefelsäure, noch durch deren Dämpfe angegriffen werde. Ich unterliess es bisher, über die fragliche Methode zu berichten, da sie mir allgemeinere Anwendbarkeit kaum zu gestatten schien. Da aber, wie sich aus dem unten Folgenden ergibt, aus des Verf. Methode bereits eine modificirte hervorgegangen ist, so lasse ich nunmehr der Beschreibung dieser die des ursprünglichen Verfahrens vorangehen.

Das feine, abgewogene Pulver der zu analysirenden Substanz wird in einer kleinen Platinschale mit ebenem Boden mit concentrirter

---

*) Diese Zeitschrift Jahrg. IV, p. 420.
**) Journ. f. prakt. Chem. 92. 385.

Schwefelsäure übergossen, dieses Schälchen auf einen grösseren vertieften Deckel eines Platintiegels gestellt und mit der genau gewogenen Glockenröhre bedeckt. Der Raum zwischen dem aufgebogenen Rande der Deckelunterlage und der Glocke wird mit aus reinen Gypskrystallen eigens hergestelltem Gypsbrei gefüllt. Ueber die Glasglocke wird ein kupferner Ring und darüber ein kupferner Deckel mit eingefügtem, die Glasröhre umgebendem Rohre gestellt, so dass der ganze Glockentrichter bis zum Ende seiner Röhre von Metall umgeben ist. Der Platindeckel, welcher das Ganze trägt, wird auf das Blech eines Lampengestells gelegt und mittelst einer Lampe eine halbe Stunde lang gelinde erwärmt, während man gleichzeitig sämmtliche Theile der Kupferumhüllung mit Gaslampen stark erhitzt. Zuletzt wird auch die untere Flamme verstärkt, bis die Schwefelsäure grösstentheils abgeraucht ist. Bei gutem Gypsverschluss entweichen deren Dämpfe gänzlich durch die Glasröhre. Nach dem Erkalten nimmt man den Apparat auseinander, weicht den Gypsverschluss mit Wasser auf, stellt die abgehobenen Glocken einige Stunden in einen mit Salzsäure gefüllten Cylinder, reinigt sie mit Wasser unter Anwendung eines steifen Borstpinsels und einer Feder, trocknet und wägt sie. Der Gewichtsverlust ist Glasmasse. Aus dieser wird die darin enthaltene Menge des Siliciums und aus letzterem das Fluor berechnet, welche es zur Bildung von Fluorkiesel erfordert. Die Versuche des Verf. auf die genannte Weise den Fluorgehalt in Flussspath und Kryolith zu bestimmen, fielen nicht befriedigend aus. Er schreibt diess der Schwierigkeit zu, die genannten Mineralien durch Schwefelsäure vollständig zu zersetzen, zumal die Operation ein Umrühren und Schütteln nicht zulässt. Bei Triplit, Zwieselit etc. dagegen erhielt er gut übereinstimmende Resultate; bei unvollkommener Uebereinstimmung räth er den Versuch als besten zu betrachten, welcher den höchsten Fluorgehalt gibt. Enthält ein Mineral Kieselsäure, so muss man den Gehalt derselben bestimmen und dessen Silicium zu dem rechnen, welches aus der Gewichtsabnahme der Glockenröhre gefunden wird.

Zur Bestimmung des Fluors in Knochenasche modificirte Zalesky*) auf Hoppe-Seyler's Rath das v. Kobell'sche Verfahren etwas. Er bestimmte zunächst den Kieselsäuregehalt einer bestimmten Kaliglassorte, füllte dann einen grossen, hochwandigen Platintiegel mit

*) Medicinisch-chem. Untersuch. aus dem Laboratorium für angewandte Chemie in Tübingen, von Hoppe-Seyler, Berlin 1866, S. 36.

gereinigten Stückchen desselben Glases fast vollständig an, erhitzte, um alle Feuchtigkeit zu entfernen, und wog nach dem Erkalten. Alsdann wurden die Glasstückchen auf eine Glasplatte ausgeschüttet, in den Tiegel etwa 3—4 Grm. des gewogenen, eingeäscherten Knochenpulvers gebracht, die gewogenen Glasstückchen hinzugegeben und soviel reine concentrirte Schwefelsäure zugetröpfelt, dass das Knochenmehl davon bedeckt wurde. Nach einiger Zeit vermehrte man die Menge der Schwefelsäure, so dass der Tiegel bis eine Linie unter dem Rand gefüllt war. Den auf diese Weise gefüllten Tiegel stellte er auf ein grosses rundes Sandbad und stülpte darüber eine tubulirte Glasglocke, deren Rand auf dem Sande ruhte. Der Tubulus der Glasglocke wurde mit einem Chlorcalciumrohre und dieses mit einem Gasometer verbunden. Man blies mit Hülfe desselben trockne Luft ein, bis die Glocke mit solcher gefüllt war, erhitzte das Sandbad allmählich auf 100°, liess während des Erkaltens trockne Luft einströmen, dann den Apparat 5—7 Tage stehen, leitete wieder trockne Luft ein, erhitzte das Sandbad bis zum lebhaften Verdampfen der Schwefelsäure, liess im trocknen Luftstrome erkalten, goss den Inhalt des Tiegels in eine Schale mit Wasser aus, spülte die Glasstücke sorgfältig ab, trocknete und erhitzte sie im Platintiegel, wog und bestimmte so ihre Gewichtsabnahme.

Bestimmung des Kalks, der Magnesia und der Alkalien in Boraten. Bei Analyse des Boronatrocalcits fand Lunge *), dass es zur Bestimmung der alkalischen Erden neben Borsäure nicht erforderlich ist, die Borsäure durch Behandlung mit Flusssäure und Schwefelsäure nach H. Rose's Angabe zu entfernen. Er erhielt ebenso genaue Resultate (wenigstens in Betreff des Kalks, — der geringe Gehalt an Magnesia wurde auf diese Weise nicht bestimmt), als er aus der bei mässiger Wärme bereiteten salzsauren Lösung des Minerals den Kalk geradezu durch oxalsaures Ammon abschied. Zur Bestimmung des Natrons löste er eine Probe des Minerals in Normalsalpetersäure und titrirte mit Natronlauge zurück, bis die hellrothe Farbe der Lackmustinctur in Violett überging, was mit Schärfe unterscheidbar war. Von der so gefundenen Menge Normalsäure wurden die dem Kalk und der Magnesia entsprechenden Werthe abgezogen; der Rest entsprach dem mit der Borsäure verbunden gewesenen Natron.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 138. 53.

Bestimmung der Phosphorsäure. Brassier *) empfiehlt zur Bestimmung der Phosphorsäure in Lösungen, welche Kalk, Eisenoxyd und Thonerde enthalten, aber frei oder fast frei von Schwefelsäure sind, eine Modification des von Warrington **) angegebenen Verfahrens. Sie beruht darauf, dass nicht allein phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde, sondern auch phosphorsaurer Kalk (wie schon Spiller angegeben hat) in citronensaurem Ammon löslich ist. Man versetzt die salzsaure Lösung mit überschüssigem Ammon und setzt tropfenweise eine Citronensäurelösung zu, bis sich der Niederschlag eben wieder gelöst hat. Die Flüssigkeit muss stark ammoniakalisch bleiben, sie erscheint blassgrün oder gelblich. Ein Ueberschuss von Citronensäure ist sorgfältig zu vermeiden, weil in dem sich bildenden citronensauren Ammon die phosphorsaure Ammonmagnesia nicht ganz unlöslich ist, und somit die Bildung jenes Salzes möglichst beschränkt werden muss. Man fügt alsdann eine zur Ausfällung der Phosphorsäure genügende Menge reine Chlormagnesiumlösung zu und verfährt im Uebrigen nach gewohnter Weise. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure in irgend erheblicher Menge schlägt sich mit der phosphorsauren Ammonmagnesia schwefelsaurer Kalk nieder; aus diesem Grunde muss auch die Chlormagnesiumlösung von schwefelsaurer Magnesia frei sein. Die Beleganalysen des Verfassers lieferten sehr befriedigende Resultate, nur ergab sich stets ein kleiner Verlust an Phosphorsäure, wenn der Kalk nicht vorher abgeschieden wurde, wie diess aus dem Umstande, dass die phosphorsaure Ammonmagnesia in citronensaurem Ammon merklich löslich ist, mit Nothwendigkeit folgen musste.

Es wäre zu wünschen gewesen, dass der Einfluss grösserer Thonerdegehalte besonders studirt worden wäre, denn die Analogie legt die Befürchtung nahe, dass grössere Thonerdemengen die Ausfällung erheblich beeinträchtigen, vergl. Knapp's Mittheilung auf S. 151 des 4. Jahrganges dieser Zeitschrift.

J. K. Fischer ***) hat den Niederschlag wiederholt dargestellt und analysirt, welchen man beim Vermischen einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung von phosphorsaurem Natron mit überschüssigem essigsaurem Bleioxyd erhält. Er fand, dass derselbe im

*) Ann. de Chim. et de Phys. [4]. VII. 355.

**) Diese Zeitschr. Bd. 3, p. 147.

***) Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. Bd. 15, p. 179.

lufttrockenen Zustande der Formel $3PbO, PO_5 + 4HO$ und im geglühten der Formel $3PbO, PO_5$ entspricht. Der Verf. empfiehlt daraufhin diesen Niederschlag als Bestimmungsform der Phosphorsäure, z. B. bei Aschenanalysen. Die von ihm mitgetheilten Analysen differiren im Gehalt der Phosphorsäure der lufttrockenen Verbindung zwischen 14,09 und 16,00 und im Gehalt der wasserfreien Verbindung zwischen 15,5 und 17,09 Proc., während die Formel $3PbO, PO_5$ 17,51 Proc. verlangt. Diese Abweichungen im Phosphorsäuregehalt bei Niederschlägen von verschiedener Darstellung und der Umstand, dass auch der gefundene höchste Phosphorsäuregehalt den der Formel nicht erreicht, zeigt, dass die fragliche Bestimmungsform für Analysen, wobei es auf genaue Resultate ankommt, nicht geeignet ist.

R. Pribram *) hat einige Versuche angestellt, durch welche die Mittheilung Knapp's **), dass die Phosphorsäure bei Gegenwart von Thonerde aus einer weinsteinsäurehaltigen ammoniakalischen Lösung durch Magnesiasalze nur zum Theil oder auch gar nicht niedergeschlagen werde, einfach bestätigt wird.

Bestimmung der Kohlensäure. F. Stolba ***) macht darauf aufmerksam, dass man in manchen Fällen bei der Analyse kohlensaurer Alkalien oder alkalischer Erden die Bestimmung der Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust und die alkalimetrische Bestimmung der Basis mit einander verbinden könne, indem man die Zersetzung durch eine bekannte Säuremenge bewirke. Bei kohlensauren Alkalien wendet man zur Austreibung der Kohlensäure zweckmässig eine abgewogene überschüssige Menge reiner krystallisirter Oxalsäure an, welche man zu der trocknen Substanz in das Zersetzungskölbchen bringt; die in der einen Oeffnung des Stopfens befindliche Pipette enthält in dem Falle Wasser. Nach dem Tariren lässt man dasselbe zutropfen, bewirkt so die Zersetzung, bestimmt nach dem Erhitzen und Aussaugen die Gewichtsabnahme und ermittelt schliesslich mittelst Normal-Alkalilauge die noch vorhandene freie Säure. Statt der abgewogenen Oxalsäure kann man sich auch einer abgemessenen Menge einer beliebigen titrirten Säure (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure) bedienen, welche in dem Falle in die Pipette zu bringen ist. Da man mit etwa 18 CC. (und mehr wird man nicht wohl anwenden können) gewöhnlicher Normalsäure nur

*) Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. Bd. 15, p. 184.
**) Diese Zeitschr. Bd. 4, p. 151.
***) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97, p. 312.

verhältnissmässig kleine Mengen kohlensaurer Salze zersetzen könnte, so empfiehlt der Verf. die Anwendung titrirter Säure von dreifacher Stärke. Um die Kugelpipette des Apparates zu füllen, wird die wohlgereinigte und getrocknete Spitze derselben über einer Lampe erwärmt, wobei man jene nach oben richtet. Hält man alsdann an die warme Spitze ein Stückchen Talg, so zieht sich derselbe geschmolzen in die Spitze ein, erstarrt darin und schliesst sie. Man füllt nun die Pipette durch die obere Oeffnung mittelst der feinen Spitze einer Quetschhahnbürette, notirt die Säure, setzt auf die Kugelpipette ein Kautschukröhrchen mit Klemme, tarirt, bringt den Talg in der Pipettenspitze durch Erwärmen zum Schmelzen und vollendet alsdann die Operation nach üblicher Art.

Unter den Vortheilen, welche der Verf. als aus der Verbindung der Kohlensäurebestimmung mit der Bestimmung der Basis hervorgehend aufführt, hebe ich namentlich den hervor, dass man bei Carbonaten, die nicht ohne Zersetzung getrocknet werden können, z. B. bei gewissen frischen aufgeschwemmten Niederschlägen (nach entsprechendem Auswaschen) an ungewogenen Mengen das relative Verhältniss zwischen Kohlensäure und Base bestimmen kann.

Als eines festen Absorptionsmittels für gasförmige Kohlensäure empfiehlt U. Kreusler *) statt Natronkalks Barythydrat. Da er dabei vorzugsweise die Verwendung bei der Elementaranalyse organischer Körper im Auge hat, so wird über das Specielle im Abschnitt III. „Chem. An. organ. Körper" berichtet werden.

Auffindung und Bestimmung des Jods. In meiner Anleit. zur quant. An. 5. Aufl. S. 541 habe ich eine bequeme Methode zur Bestimmung des Jods in Jodmetallen angegeben. Dieselbe eignet sich namentlich dann, wenn kleine Mengen Jodmetall neben grossen Quantitäten von Chlormetall zu bestimmen sind, und besteht darin, dass man das Jod mittelst Untersalpetersäure in Freiheit setzt, in Schwefelkohlenstoff aufnimmt, den jodhaltigen Schwefelkohlenstoff auswäscht und dessen Jodgehalt mittelst einer titrirten Auflösung von unterschwefligsaurem Natron direct bestimmt. Die von Moride **) neuerdings mitgetheilte Methode zur Bestimmung des Jods ist mit der obigen identisch, nur wendet er zur Aufnahme des Jods statt des Schwefel-

---

*) Zeitschr. f. Chem. Bd. 9, p. 292.
**) Compt. rend. 62. 1002.

kohlenstoffs Benzol oder Petroleum an. Von ersterem hatte er bekanntlich zum gleichen Zwecke schon bei seinem früher *) mitgetheilten Verfahren der Jodbestimmung Gebrauch gemacht. Die Anwendung des Petroleums zur Aufnahme des Jods ist auch von Laronde **) empfohlen worden. Versuche, woraus hervorginge, dass Benzol oder Petroleum zur Aufnahme und Abscheidung des Jods sich besser eigne, als Schwefelkohlenstoff, haben die Verfasser nicht mitgetheilt.

Bestimmung der chlorigen Säure, der Chlorsäure und der salpetrigen Säure. H. Toussaint ***) gründet die Bestimmung der genannten Säuren auf die Thatsache, dass alle Sauerstoffsäuren des Chlors, mit Ausnahme der Ueberchlorsäure, in verdünnter wässriger Lösung durch salpetrige Säure sofort reducirt werden, indem der Sauerstoff derselben zur Bildung von Salpetersäure dient. Chlorige und unterchlorige Säure liefern dabei direct Chlorwasserstoff, — Chlorsäure, wenn sie nicht mit einem Ueberschusse von salpetriger Säure zusammentrifft, zunächst chlorige Säure, — freies Chlor geht unter gleichen Bedingungen in Chlorwasserstoff über, — Ueberchlorsäure aber erleidet auch in der Wärme und in concentrirterer Lösung keine Veränderung.

Man wendet zum Zwecke der Reduction am Besten eine Lösung von salpetrigsaurem Bleioxyd an, bereitet durch Einleiten von Kohlensäure in unter Wasser aufgeschlämmtes basisch-salpetrigsaures Bleioxyd ($4\,PbO, NO_3, HO$). Diese Lösung lässt sich leicht in reinem Zustande erhalten und in mit Glasstopfen verschlossenen, am Besten ganz gefüllten Flaschen lange aufbewahren.

Man kann auf Grund der genannten Reactionen die Bestimmungen auf gewichtsanalytischem oder auf maassanalytischem Wege ausführen. Im ersteren Falle wird die zu prüfende Substanz in wässriger verdünnter Lösung kalt mit einem kleinen Ueberschusse von salpetrigsaurem Bleioxyd versetzt, darauf mit Salpetersäure angesäuert, erwärmt und das Chlor als Chlorsilber gefällt. Eine so ausgeführte Analyse lieferte dem Verf. im chlorsauren Kali 29,07 Proc. Chlor, anstatt 28,94. Im zweiten Falle bedarf man 1) einer Normallösung von chlorsaurem Kali, welche in 1 CC. 0,01227 Grm. (0,0001 Aeq.) chlor-

*) Compt. rend. 35. 789; Journ. f. prakt. Chem. 58. 317.

**) Pharm. Centralh. Jahrg. VII, Nr. 28, p. 258.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. 137. 114.

saures Kali enthält, 2) der Lösung von salpetrigsaurem Bleioxyd, welche man alsdann so bereitet, dass man eine mit annähernder Genauigkeit abgewogene Menge basisch-salpetrigsauren Bleioxyds zerrieben in Wasser vertheilt und in gelinder Wärme einen anhaltenden Strom Kohlensäure einleitet, bis das basische Salz fast ganz verschwunden und eine gelbe Lösung von neutralem Salz entstanden ist, die sich durch Kohlensäure nicht mehr trübt. Endlich bereitet man, wenn häufig Bestimmungen anzustellen sind, zweckmässig auch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd von annähernd bekanntem Gehalte (17 Grm. Salz in 100 CC.).

Man stellt nun zunächst den Wirkungswerth der Lösung des salpetrigsauren Kali's mit Hülfe der titrirten Lösung des chlorsauren Kali's fest und bedient sich alsdann jener zur Ermittelung unbekannter Gehalte von Chlorsäure oder chloriger Säure. Zur Ausführung einer solchen Titrirung wird die stark verdünnte Lösung von chlorsaurem Kali in einer mit eingeriebenem Glasstöpsel verschliessbaren Flasche mit einigem Ueberschuss der Silberlösung (welche als Index dient) versetzt und mit Salpetersäure stark angesäuert. Man erhitzt die verschlossene Flasche im Wasserbade und setzt unter häufigem, das Absetzen des Chlorsilbers begünstigendem Schütteln die Lösung des salpetrigsauren Bleioxyds aus der Bürette hinzu, bis ein neuer Tropfen derselben keine Abscheidung von Chlorsilber mehr bewirkt. Das gute Gelingen des nicht schwierigen Versuches ist besonders von der Anwendung sehr verdünnter Lösungen von salpetrigsaurem Salz und eine solche Verdünnung der zu prüfenden Lösung bedingt, dass aus derselben keine wesentliche Menge von chloriger Säure als Gas entwickelt werden kann. Der Verf. verdünnte z. B. 8—16 CC. obiger Lösung von chlorsaurem Kali auf 250 CC. Da sich die Lösung des salpetrigsauren Kali's durch Einwirkung des Sauerstoffs der Atmosphäre allmählich verändert, so muss jeder neuen Versuchsreihe eine neue Bestimmung des Wirkungswerthes jener vorausgehen, soferne der Zwischenraum mehr als 8 Tage beträgt. Die Anwesenheit von überchlorsaurem Salz, sowie von Chlormetall oder Chlorwasserstoff, übt auf die Resultate der Titrirung keinen Einfluss aus. Die vom Verf. mitgetheilten Versuche zeigen sehr gute Uebereinstimmung.

Soll die Methode zur Bestimmung der salpetrigen Säure dienen, so wird die Lösung, welche dieselbe frei oder als Salz enthält, stark verdünnt, mit einem Ueberschuss einer Lösung von chlorsaurem Kali von bekanntem Gehalte versetzt, mit Salpetersäure stark sauer gemacht, und der Ueberschuss des angewandten chlorsauren Kali's nach

Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd wie oben zurücktitrirt. Dabei muss indessen beachtet werden, dass nichts von der aus dem Ueberschusse der Chlorsäure gebildeten chlorigen Säure verloren geht.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Pikrinsäure als Reagens auf Blausäure. A. Vogel *) hat die von Braun **) angegebene Reaction von Prikrinsäure auf Blausäure auf den Grad ihrer Empfindlichkeit geprüft. Zu den Versuchen diente eine durch Silberlösung titrirte Lösung von Cyankalium und es hat sich ergeben, dass diese Reaction auf Blausäure bei einer 30,000fachen Verdünnung der letzteren noch vollkommen deutlich ist und erst bei einer diesen Grad übersteigenden Verdünnung anfängt unsicher zu werden. Bei sehr grosser Verdünnung tritt die Färbung erst nach längerem fortgesetztem Kochen und darauf folgendem Stehenlassen, wie diess Braun auch hervorgehoben hat, bemerkbar ein. Die Reaction durch Bildung von Berlinerblau erfolgt bei einer Verdünnung von 20,000 momentan und deutlich; bei einer weiteren Verdünnung tritt sogleich nur eine hellgrüne Färbung der Flüssigkeit ein und erst nach mehreren Tagen zeigt sich ein schwacher Absatz von Berlinerblau. Frisch bereitetes Bittermandelwasser zeigte noch bei 50facher Vedünnung mit Wasser deutlich nach einigem Erwärmen eine rothe Färbung durch Pikrinsäure auf Zusatz einiger Tropfen Kalilauge. — Die Pikrinsäure ist nach Vogel besonders geeignet, um im Tabaksrauch den Blausäuregehalt nachzuweisen. Es wurde mittelst eines Aspirators Tabaksrauch durch Kalilauge geleitet, letztere hierauf verdünnt, mit Pikrinsäure versetzt und gekocht; die tiefdunkelrothe Färbung trat sogleich ein.

---

*) Neues Repert. f. Pharm. Bd. 14, p. 545.

**) Diese Zeitschrift Bd. 3. p. 464.

Prüfung des Chloroforms. Nach Städeler*) kommt jetzt häufig ein in beständiger Zersetzung begriffenes Chloroform vor. Frisch über etwas Alkali rectificirt, hat es den Geruch des reinen Chloroforms, es wird aber rasch sauer und nimmt den erstickenden Geruch des Phosgengases an. Ein solches in Zersetzung begriffenes Chloroform löst das Gallenroth (Bilirubin) nicht mit gelber oder orangerother Farbe, sondern mit grüner, und ebenso werden die gelben Chloroformlösungen dadurch bald grün gefärbt. Diese Angaben Städelers kann ich vollkommen bestätigen (N.). Da nun weniger wie 1 Mgrm. Bilirubin zu dieser Reaction ausreichend ist und dieselbe schon dann eintritt, wenn die Zersetzung des Chloroforms eben beginnt und der Geruch des Phosgengases noch nicht deutlich wahrzunehmen ist, so hält Städeler mit Recht das Bilirubin für ein ausgezeichnetes Reagens, um Chloroform auf seine medicinische Anwendbarkeit zu prüfen. Bei gutem, aus Weingeist dargestelltem Chloroform hat Städeler die angeführte Zersetzung und die angeführte Reaction mit dem Bilirubin niemals beobachtet. Auch diese Angabe kann ich bestätigen. Jch habe eine gesättigte Lösung von reinem Bilirubin in reinem Chloroform monatelang in der Sammlung ohne Zersetzung aufbewahrt, während eine andere mit demselben Bilirubin und käuflichem Chloroform dargestellte schon nach 24 Stunden intensiv grüne Färbung zeigte. Aehnlich wie das in Zersetzung begriffene Chloroform wirkt auch freies Chlor. Alkalische Lösungen des Bilirubins werden dadurch zwar ohne weiteren Farbenwechsel gebleicht; setzt man dagegen zu einer gelben Chloroformlösung ganz wenig Chlorwasser, so tritt prachtvolle grüne Färbung ein. Ueberschuss von Chlor wirkt auch hier bleichend. Das Bilirubin kann man sich leicht nach folgender Methode darstellen: Man pulvert möglichst stark pigmentirte Gallensteine und befreit das Pulver durch wiederholtes Behandeln mit Aether von sämmtlichem Cholesterin und Fett. Den Rückstand behandelt man mit verdünnter Salzsäure, digerirt einige Zeit, filtrirt und wäscht die dunkel braungrüne Masse mit Wasser gründlich aus. Nach dem Trocknen kocht man den Rückstand jetzt so lange mit Chloroform aus, als dieses noch etwas aufnimmt, destillirt das Chloroform ab und behandelt die zurückgebliebene Masse mit absolutem Weingeist. In die alkoholische Lösung geht neben anderen Stoffen ein braunes Pigment, Bilifuscin, über, während das Bilirubin, freilich noch nicht rein, zurückbleibt. Will

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 132. p. 329.

man letzteres chemisch rein haben, so löst man es noch einige Mal in Chloroform auf, verdunstet die filtrirte Lösung und wäscht den Rückstand mit Aether und Weingeist. Schliesslich lässt man die Chloroformlösung bis zur beginnenden Ausscheidung des Bilirubins verdunsten und fällt darauf das Bilirubin durch Zusatz von Alkohol. Auf diese Weise wird das Bilirubin als amorphes orangefarbenes Pulver erhalten, wobei aber ein ziemlich bedeutender Verlust nicht zu vermeiden ist. Zur Prüfung des Chloroforms ist das Bilirubin auch ohne diese letzte Fällung rein genug. Nach Dragendorff*) genügt es zur Darstellung des Reagens, Galle im Wasserbade zur Trockne zu bringen und den Rückstand mit rectificirtem Schwefelkohlenstoff zu extrahiren. Die erhaltene Flüssigkeit wird filtrirt, das Filtrat verdunstet und der bleibende Rückstand mehrmals mit Alkohol und dann mit Aether ausgezogen. Es hinterbleibt ein rother krystallinischer Rest, der in Alkohol und Aether schwer löslich ist und das Bilirubin in genügender Reinheit darstellt. Will man sich schnell ein kleines Quantum des Stoffes bereiten, so braucht man nach D. nur frische Galle mit etwas Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, mit reinem schwefelfreiem Schwefelkohlenstoff zu schütteln. Die sich abscheidende Schwefelkohlenstoffschicht wird getrennt, und der nach dem Verdunsten bleibende Rückstand mit Alkohol und Aether gereinigt. Alles hierbei ungelöst bleibende Pulver kann man direct verwenden.

Zum Nachweis von Morphin. Nach Untersuchungen von Fröhde**) gibt die Molybdänsäure eine sehr empfindliche und wohlcharakterisirte Reaction auf Morphin. Löst man Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure und tröpfelt diese Lösung zu geringen Mengen von Morphin, das an Essigsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure gebunden, aber auch frei sein kann, so entsteht eine prächtige violette Färbung, welche später in Blau, dann in Schmutziggrün übergeht; zuletzt wird die Lösung beinahe farblos. Diess gilt von den kleinsten Spuren von Morphin und man kann so kaum bemerkbare Stäubchen der Base entdecken, indem an der Stelle, wo solche liegen, durch Zusatz eines Tropfens molybdänhaltiger Schwefelsäure eine schön violette Färbung entsteht. Bei grösseren Mengen von Morphin, nament-

*) Pharm. Zeitschrift f. Russland Bd. 3, p. 496.
**) Archiv der Pharm. Bd. 186, p. 54.

lich der salzsauren Verbindung, geht die violette Färbung in Schwarzgrün oder Olivengrün, an einzelnen Stellen in ein schönes Grasgrün über. Leicht erhält man die verschiedenen Farben, wenn man die Schwefelsäure allmählich auf die einzelnen Morphinstückchen fliessen lässt oder auch festes molybdänsaures Natron und Morphin tropfenweise mit concentrirter Schwefelsäure begiesst. Zur Darstellung der Probeflüssigkeit löst man etwa 5 Mgrm. molybdänsaures Natron in je 1 CC. Schwefelsäure auf. 4 Mgrm. essigsaures Morphin wurden in 1 CC. Schwefelsäure gelöst; von dieser Lösung gaben Tropfen mit eben so viel molybdänhaltiger Schwefelsäure zusammengebracht, deutliche Reactionen.

Bringt man die schwefelsaure Lösung des Morphins auf feste salpetersaure Salze, so bildet sich nach einiger Zeit eine blutrothe Zone um das salpetersaure Salz. Es zeigen diese Zone besonders deutlich Kali-, Natron-, Silber-, Quecksilbersalpeter, aber auch salpetersaurer Baryt, -Strontian, salpetersaures Kupferoxyd, Ammoniak etc. Diese Reaction ist nicht ganz so empfindlich, wie jene mit Molybdänsäure auf Morphin in fester Form. Bringt man zu der Lösung von salpetersaurem Kali, Natron, Silber, Quecksilberoxydul oder Oxyd von der Lösung des Morphins in Schwefelsäure, so entstehen je nach der Concentration violettrothe, braunrothe oder braungelbe Färbungen. Ferridcyankalium und Nitroprussidnatrium geben ebenfalls, fest oder gelöst, violett- oder blutrothe Zonen oder Färbungen. Ebenso erhält man auch mit reinem Zinnoxyd, das mit einer Lösung von Morphin in Schwefelsäure betupft wird, eine violettrothe Zone. Fröhde behält sich vor, auch die übrigen Alkaloïde in gleicher Weise, namentlich auch ihr Verhalten zur Molybdänsäure, zu prüfen.

Berichtigung einer dem Morphin zugeschriebenen Reaction. Gelegentlich einer Besprechung der von Husemann aufgestellten Nachweisungsmethoden des Morphins machte Dragendorff *) folgende Angabe: Kocht man Morphin mit nicht zu verdünnter phosphoriger oder unterphosphoriger Säure und vermischt dann die Flüssigkeit mit viel concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich dieselbe röthlich-violett, mit etwas Salpetersäure gelblich und dann in Berührung mit metallischem Kupfer erwärmt, grünlich bis prachtvoll blau. Es wollte damals nicht gelingen, die Reaction ohne Morphin herbeizu-

---

*) Pharm. Zeitschrift f. Russland Bd. 2, p. 461.

führen und D. hielt daher die in der Flüssigkeit eintretende prachtvoll blaue Farbe, deren Ton etwas an die Reaction des genannten Alkaloïds mit Eisenoxydsalzen erinnert, dem Morphin eigenthümlich. Bei einer Wiederholung der Versuche fand nun der Verf. *), dass die Färbung auch ohne Morphin hervorgerufen werden kann. Sie tritt ein, wenn man etwa 8 CC. reine concentrirte Schwefelsäure mit etwa 4—6 Tropfen Salpetersäure mengt, in dieses Gemisch einen Streifen Kupferblech bringt, erwärmt, bis eine starke Gasentwickelung eintritt, und dann die Flüssigkeit einige Zeit sich selbst überlässt. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung fangen allmählich blaue Streifen, vom Kupfer ausgehend, an, sich in der Flüssigkeit zu verbreiten und diese ist in der Regel bald schön königsblau gefärbt. Sollte die Reaction ausbleiben, so kann man sie mitunter durch einen Tropfen Salpetersäure und Erwärmen hervorrufen. Schüttelt man die blau gewordene Flüssigkeit, so entfärbt sie sich meistens, nimmt aber in vielen Fällen später wieder eine blaue Farbe an. Die Färbung rührt also nur von der Einwirkung von Stickoxyd auf eine Lösung von Kupfervitriol in Schwefelsäure her und D. fand Gmelins' **) Versuche hierüber vollkommen bestätigt. Die Reaction ist ganz analog der Einwirkung von Stickoxyd auf Eisenvitriol.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a) Elementaranalyse.

Ueber die Anwendung des Barythydrats in der Elementaranalyse. Zur Absorption der bei der Elementaranalyse auftretenden Kohlensäure schlägt U. Kreusler ***) Barythydrat vor, welches manche Vorzüge vor dem von Mulder †) zu gleichem Zweck empfohlenen Natronkalk haben soll. Das Barythydrat wird durch Mischen einer heissen Chlorbaryumlösung mit der entsprechenden Menge Natronlauge von bekanntem Gehalt und Erhitzen der erhaltenen Krystalle in einer Porzellanschale bis zum Festwerden dargestellt. Die Anwendung kann ganz in der von Mulder angegebenen Weise geschehen. Einfacher aber verfährt man nach Kreusler folgendermaassen: Eine U-förmige

---

*) Pharm. Zeitschrift f. Russland Bd. 4, p. 414.

**) Dessen Handbuch Bd. 3, p. 404

***) Zeitschrift f. Chem. Bd. 2 (N. F.), p. 292.

†) Diese Zeitschrift Bd. 1, p. 2.

Röhre wird mit so viel gekörntem Barythydrat gefüllt, dass beiderseits noch Raum für eine 1 Cm. starke Schicht Chlorcalcium übrig bleibt. Der mit dem Chlorcalciumrohr zu verbindende Schenkel wird mit etwa linsengrossen, der andere mit ganz kleinen aber abgesiebten staubfreien Stückchen von Barythydrat gefüllt. Zweckmässig trennt man beide Schichten durch einen lockeren Baumwollenpfropf. Es genügt nämlich ersterer Schenkel völlig zur Bindung der Kohlensäure und nur dieser braucht jedesmal frisch gefüllt zu werden, während der andere mit den feineren Stückchen nur die vollständige Absorption der letzten Spuren sichert und daher nur von Zeit zu Zeit neu gefüllt zu werden braucht. Die Absorption erfolgt mit grosser Energie unter Erwärmung und da dabei das Hydratwasser des Barythydrats frei wird, so müssen beide Schenkel oben mit einer durch Baumwolle von dem Baryt getrennten Schicht Chlorcalcium versehen sein. Mit der Barytröhre wird endlich, durch eine kleine Chlorcalciumröhre davon getrennt, eine kleine Kugelröhre mit Barytwasser verbunden, die nicht gewogen nur zur Controle der Geschwindigkeit der Verbrennung dient. Am Schlusse der Verbrennung wird hierdurch zu gleicher Zeit die eintretende Luft von ihrem Kohlensäuregehalt befreit. Die Anwendung des Barythydrats gestattet, die Verbrennung mit grosser Schnelligkeit, in 20—30 Minuten auszuführen. Selbst wenn bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen die Gasblasen so rasch durch das vorgeschlagene Barytwasser strichen, dass sie nicht mehr gezählt werden konnten, war das Resultat ein befriedigendes. Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen wird es vielleicht zweckmässig sein, ein Röhrchen mit Schwefelsäure nach Mulder einzuschalten. Die von Kreusler mitgetheilten Beleganalysen stimmen gut. Aus dem gebrauchten Barythydrat gewinnt man durch Auskochen mit Wasser den noch nicht in kohlensaures Salz übergegangenen Theil wieder, während letzteres wieder in Chlorbaryum und Aetzbaryt umgearbeitet wird.

Eine neue Methode, Stickstoff in organischen und unorganischen Körpern zugleich mit Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen. Diese von Wheeler *) angegebene Methode beginnt damit, durch einen im Verbrennungsrohr entwickelten Strom Sauerstoff alle atmosphärische Luft aus dem Apparat zu verdrängen. Vorn im Rohr befindet sich eine Schicht metallisches Kupfer; würde man dieses in der

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 96, p. 239.

Sauerstoffatmosphäre erhitzen, so würde die stattfindende Oxydation ein Wiedereindringen von Luft bewirken und müsste man, um dieses zu verhindern, das Gasleitungsrohr circa 30 Zoll lang machen und durch Quecksilber absperren. Diess umgeht man, indem man durch eine bestimmte Menge Kohlensäure den Sauerstoff aus dem Rohr austreibt, so dass das Kupfer von dieser umgeben ist. Nachdem diess geschehen, beginnt man die eigentliche Verbrennung, wie gewöhnlich von vorn nach hinten fortschreitend und fängt das Wasser im Chlorcalciumrohr, die Kohlensäure im Kaliapparat und den Stickstoff, gemengt mit Sauerstoff, in einem eignen Apparat über Quecksilber auf. Wheeler benutzt hierzu das Bunsen'sche Quecksilbergasometer mit einigen kleinen Abänderungen. Statt des ursprünglich angegebenen oberen Verschlusses durch einen in das Kautschukrohr geschobenen umbundenen Glasstab, wendet W. den Bunsen'schen Schraubenquetschhahn an und rückt das Gasleitungsrohr möglichst nahe an das obere Ende des Gasometers heran, so dass gerade noch die Backen des Quetschhahns dazwischen Raum haben (Taf. II., Fig. III.). Das nicht capillare Gasleitungsrohr wird beim Füllen des Gasometers mit Quecksilber, durch das Steigrohr e ebenfalls gefüllt, indem man so lange Quecksilber einfliessen lässt, bis es aus der Spitze c ausfliesst. Während des Ausfliessens schliesst man erst c durch einen darauf gedrückten Wachsstopfen oder eine Kautschukkappe, schraubt dann den Quetschhahn fest zu und kann eines luftdichten Verschlusses sicher sein. Das Gasometer ist mit einer Millimeterscale versehen, welche von oben nach unten beziffert sein muss und vor dem Gebrauche calibrirt wird. Der einem Mm. entsprechende Raum wird auf absolutes Maass, in Kubikcentimeter, berechnet nach der Formel *):

$$c = \frac{g(1 + 0,0001815\,t)}{13,596\,v}$$

Dasselbe geschieht mit dem Eudiometer, in welchem die folgende Analyse des erhaltenen Gasgemenges ausgeführt wird. Die Instrumente werden dadurch vergleichbar, was nöthig ist, da man nur einen aliquoten Theil des ganzen Gasmenges analysirt und das Resultat dann auf dieses berechnet. Das Verfahren ist nun folgendes: Ein etwa 2—2 $^1/_2$ Fuss langes Verbrennungsrohr wird hinten rund zugeschmolzen. Man wählt etwas starkwandige Röhren und legt sie im Verbrennungsofen in ein Bett von Magnesia, um das Aufblasen zu verhüten. Zu-

*) Bunsen's Gasometrische Methoden, p. 36.

erst kommt eine Mischung von etwa 3—5 Grm. chlorsauren Kalis mit etwa ebensoviel frisch geglühtem Kupferoxyd hinein (Taf. II., Fig. II.). Das chlorsaure Kali muss durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, fein gepulvert und völlig getrocknet sein. Man mischt es am besten im Rohr mit dem Kupferoxyd mittelst des Mischdrahtes. Darauf folgt eine circa 2 Zoll lange Schicht reines Kupferoxyd und auf dieses eine gewogene Menge chemisch reines, bei 100° C. getrocknetes oxalsaures Bleioxyd, welches so mit dem Kupferoxyd gemischt wird, dass man die Stelle, wo es liegt, gerade noch durch die etwas hellere Färbung erkennen kann und zwischen ihr und dem chlorsauren Kali noch ein Zoll reines Kupferoxyd bleibt. Dieses Salz dient zum Austreiben des Sauerstoffs aus dem Rohr beim Beginn der Operation. Seine Kohlensäure wird natürlich in Rechnung gebracht und hängt somit von seiner Reinheit die Genauigkeit der Kohlenstoffbestimmung ab. Wheeler stellt das oxalsaure Bleioxyd, welches er allein zu diesem Zweck tauglich gefunden, durch Fällen von Bleizucker mit krystallisirter Oxalsäure dar. Es lässt sich gut durch Decantation auswaschen und entspricht in völlig trocknem Zustande der Formel PbO, C_2O_3. Die Analyse ergab 29,8365 Proc. Kohlensäure, statt 29,815 Proc., und da man nie mehr als 0,5 Grm. des Salzes anwendet, so ist der auf Kohlenstoff berechnete Fehler höchstens 0,0000291 Grm. Auf das Bleisalz folgt im Rohr wieder eine Schicht reines Kupferoxyd. Darauf die getrocknete Substanz, welche gut mit dem Kupferoxyd gemischt wird, dann wieder reines Oxyd und endlich 3—6 Zoll metallisches Kupfer. Man befestigt nun an das Rohr, nachdem man einen Kanal geklopft etc., ein Chlorcalciumrohr und durch ein dickwandiges Stück Kautschukrohr einen Kaliapparat, an dessen anderem Ende ein- für allemal ein Röhrchen mit festem Kalihydrat befestigt ist. Auf dieses steckt man ein etwa 4 Zoll langes Kautschukrohr, in welchem ein etwa eben so langes, am Ende aufwärts gebogenes und in eine stumpfe Spitze ausgezogenes Glasrohr steckt. Das auf die oben angegebene Weise mit Quecksilber gefüllte Gasometer wird nun, nachdem man unter Quecksilber das Steigrohr entfernt und den Tubus mit dem Finger verschlossen hat, in eine kleine Quecksilberwanne gebracht und in aufrechter Stellung so vor dem Apparat befestigt, dass man das Gasleitungsrohr später bequem einführen kann. Ist der Apparat zusammengestellt, hat man sich vom guten Schluss überzeugt, so beginnt man mit der Erhitzung des hintersten Endes des Rohres, wodurch sich ein Strom Sauerstoff entwickelt. Sobald ein an die Mündung der Gasleitungsröhre gehaltener glimmender Spahn sich entflammt, was schon nach 6—8 Minuten der Fall ist,

entfernt man das Feuer von dem chlorsauren Kali und entwickelt durch Erhitzen des Bleisalzes Kohlensäure, welche den Sauerstoff austreibt. Man taucht jetzt das Gasleitungsrohr unter Quecksilber, damit nicht in Folge der Absorption der Kohlensäure durch die Kalilauge ein Wiedereindringen von Luft stattfinden kann. Sobald man diese Absorption bemerkt, fängt man an, das metallische Kupfer zu erhitzen, welches nun rein blank bleibt. Wenn die dunkle Rothgluth erreicht ist, schreitet man weiter nach hinten fort, führt zugleich das Gasleitungsrohr, ohne es aus dem Quecksilber zu ziehen, in das Gasometer ein und leitet die Verbrennung wie bei jeder anderen Analyse. Das Niveau des Quecksilbers in der Wanne hält man möglichst niedrig, damit der zu überwindende Druck nicht mit Gefahr des Aufblasens wächst und schöpft in dem Maasse, als das eindringende Gas das Quecksilber aus dem Gasometer austreibt, dieses aus. Wenn endlich das ganze Rohr mit Ausnahme des Endes, wo das chlorsaure Kali sich befindet, roth glüht und keine Gasentwickelung mehr stattfindet, fängt man wieder an, Sauerstoff zu entwickeln, indem man, von hinten beginnend, das noch nicht verbrauchte chlorsaure Kali erhitzt. Sobald der Sauerstoff an die Stellen kommt, wo die Substanz sich befand und etwas Kupferoxyd reducirt ist, bemerkt man ein lebhaftes, aber ganz gefahrloses Erglühen des ganzen Röhreninhaltes, an welchem man das Fortschreiten des Sauerstoffs recht schön sehen kann. Endlich oxydirt sich auch das metallische Kupfer vorn im Rohr und wenn man nicht die Sauerstoffentwicklung mässigt, so stürzt es, wenn das letzte Atom Kupfer oxydirt ist, plötzlich mit solcher Schnelligkeit durch den Kaliapparat hindurch, dass unfehlbar etwas Kohlensäure unabsorbirt mit in das Gasometer geht. Dieser Punkt erfordert die meiste Aufmerksamkeit und Geduld. Lässt man zu langsam gehen, so steigt das Quecksilber wohl bis in den Kaliapparat zurück und ist, wenn es eine gewisse Höhe erreicht hat, nicht mehr aufzuhalten, es wird dann oft mit grosser Gewalt bis in das Chlorcalciumrohr geschleudert. Hat man diese Klippe glücklich vermieden, so leitet man so lange Sauerstoff durch, bis alle Verbrennungsprodukte in die zu ihrer Aufnahme bestimmten Apparate gelangt sind. Man zieht nun das Gasleitungsrohr aus dem Gasometer heraus und nimmt den Apparat auseinander. Aus dem Chlorcalciumrohr und Kaliapparat saugt man mit einem Aspirator den Sauerstoff aus und ersetzt ihn durch von Kohlensäure und Wasserdampf befreite Luft, worauf die Apparate gewogen werden. Von der gesammten Kohlensäure zieht man die aus dem Bleisalz stammende, berechnete Menge ab und erhält Kohlenstoff und Wasserstoff, wie bei

jeder Elementaranalyse. Man schreitet nun zur Analyse des erhaltenen Gasgemenges, zur Bestimmung des Stickstoffs. Zuerst wird das Gesammtvolum abgelesen, nachdem man das Gasometer in die Bunsen'sche Quecksilberwanne getragen, senkrecht gestellt und die nöthige Zeit hat verfliessen lassen. Die Höhe des Quecksilbers in dem Gasometer über dem äusseren Niveau in der Wanne bringt man in Rechnung, dann setzt man das Steigrohr unter Quecksilber ein und hebt den Apparat heraus. Die Ueberführung eines Theils des Gemenges in ein Eudiometer geschieht auf folgende Weise: Man entfernt zuerst den Verschluss der Spitze c, bringt sie unter das mit Quecksilber gefüllte Eudiometer und lässt aus einem über dem Steigrohr aufgehängten Trichter, der durch einen Quetschhahn verschlossen und mit einer zur Spitze ausgezogenen Glasröhre versehen ist, vorsichtig Quecksilber einlaufen, bis das Niveau desselben im Steigrohr etwa 1—2 Zoll höher ist, als im Gasometer. Nun öffnet man den Schraubenquetschhahn bei d, worauf das Gas langsam in das Eudiometer steigt. Hat man genug, so schraubt man zu und nimmt das Gasometer weg. Die nun folgende Analyse beschränkt sich auf die Bestimmung des Sauerstoffs durch Verbrennen mit Wasserstoff *), wodurch sich der Stickstoff als Rest ergibt. Diesen berechnet man auf die ganze erhaltene Gasmenge, dann auf Gewicht und in Procenten. Sollte man eine Wiederholung der Gasanalyse wünschen, so wird das Ueberfüllen in derselben Weise ausgeführt, nur mit der Vorsicht, dass man zur Entfernung der im Rohr befindlichen Luft das Gas erst einige Zeit durchstreichen lässt, ehe es in das Eudiometer tritt. Die von Wheeler zur Prüfung der Methode mit Harnstoff, Harnsäure, harnsaurem Ammon, salpetersaurem Harnstoff, Hippursäure, Morphin, Narcotin, salpetersaurem Ammon, salpetersaurem Kali etc. ausgeführten Analysen ergaben sämmtlich sehr gute Resultate. Sollte bei zu stürmischer Sauerstoffentwickelung etwas Kohlensäure unabsorbirt durch den Kaliapparat hindurch in das Gasometer gelangt sein, so kann diese durch eine Kalikugel bestimmt werden, die man vor oder nach der Explosion in das Eudiometer einführt.

b) Bestimmung näherer Bestandtheile.

Quantitative Bestimmung des Strychnins und Brucins in den dieselben führenden Droguen und Präparaten. Dragendorff **)

*) Bunsen a. a. O. 74 ff.

**) Pharm. Zeitschrift f. Russland Bd. 4, p. 233.

gibt dazu folgende Methoden an: 15—30 Grm. Nuces vomicae werden verkleinert, dreimal mit einer verdünnten, von den Oxydationsstufen des Stickstoffs möglichst freien Schwefelsäure (1 : 80) ausgekocht und nach jeder Auskochung scharf ausgepresst. Die Colaturen werden mit Magnesia in der Wärme gesättigt und darauf im Wasserbade bis zur dünnen Syrupconsistenz verdunstet. Der Rückstand wird sogleich mit 2,4 Volum Alkohol von 30—32 Proc. Tr. versetzt, zum Sieden erhitzt, heiss filtrirt, das Ungelöste noch einmal mit Weingeist von 65 Proc. Tr. ausgekocht und das erhaltene Filtrat dem ersten zugemischt. Von den alkoholischen Flüssigkeiten wird der Alkohol abdestillirt, bis nur noch $^1/_5$ derselben zurückgeblieben. Dieser Rückstand wird mit verdünnter reiner Schwefelsäure angesäuert und zur Entfernung von Fett etc. mit Benzin stark geschüttelt. Das sich abscheidende Benzin wird später abgehoben, die wässerige Flüssigkeit mit Magnesia wieder neutralisirt, wobei ein zu grosser Ueberschuss der letzteren zu vermeiden ist, endlich mit Benzin stark geschüttelt und diese Operation mit neuen Mengen Benzins so oft wiederholt, als diese noch etwas zu lösen vermögen. Die Benzinlösungen werden später verdunstet, was, um das Benzin wieder zu gewinnen, in einer kleinen tubulirten und gewogenen Retorte vorgenommen werden kann, aus der man die letzten Mengen Benzin durch einen Strom trockener Luft verdrängt. Der in der Retorte bleibende Rückstand kann, wenn es sich nicht um absolut genaue Resultate handelt, als Gesammtquantum der Alkaloïde berechnet werden. Die Resultate fallen ganz befriedigend aus: Je 30 Grm. Nuces vomicae raspatae gaben 0,6997 und 0,6865 Grm. Rückstand. Je 15 Grm. derselben Brechnüsse lieferten 0,3629 und 0,3551 Grm. Alkaloïde. 0,50 Grm. Strychnin mit 30 Grm. getrocknetem und gepulvertem Schwarzbrod gemengt lieferten nach der mitgetheilten Methode untersucht 0,493 Grm. Rückstand. 0,5 Grm. Brucin ebenso behandelt gaben 0,496 Grm. Rückstand. 0,3 Grm. Brucin mit 0,3 Grm. Strychnin gemischt und ebenso behandelt lieferten 0,602 Grm.

Will man den Rückstand noch reiner haben, so kann man ihn noch einmal in möglichst verdünnter Schwefelsäure lösen, durch Ammon fällen, durch Schütteln der Flüssigkeit mit Benzin, welches man mehrmals mit neuen Mengen des letzteren wiederholen kann, die Alkaloïde wiederum in die Benzinlösung überführen und durch Verdunsten der gemischten Lösungen isoliren.

Zur Einzelnbestimmung des vorhandenen Strychnins und Brucins

versuchte Dragendorff die von Mayer *) angegebene Methode mit einer titrirten Jodquecksilber-Jodkaliumlösung. Da 1 CC. dieser Lösung 0,0167 Grm. Strychnin und 0,0233 Grm. Brucin fällt, so hoffte D. nach Art der indirecten Analyse zum Ziel zu gelangen, allein vergeblich. Mit reinen Lösungen von Strychnin und Brucin, jede für sich titrirt, wurden recht befriedigende Resultate erhalten, im Gemenge fiel das Resultat stets zu gering aus. Die verschiedene Löslichkeit des Strychnins und Brucins in Benzin erlaubte dagegen eine ziemlich genügende Trennung beider. Lässt man eine Lösung von Strychnin und Brucin in Benzin vorsichtig verdunsten, so wird es gelingen, fast alles Strychnin aus derselben krystallinisch zu gewinnen, während das mit Benzin eine übersättigte Lösung gebende Brucin noch in der Mutterlauge bleibt. Letztere kann man abgiessen, die Krystalle schnell mit wenig Benzin abspülen und dann trocknen. Dem später zu ermittelnden Gewichte derselben braucht dann nur die kleine Menge Strychnin hinzuaddirt zu werden, welche in der Mutterlauge zurückbleibt und nach Versuchen von D. für jeden CC. etwa 0,00683 Grm. beträgt. Nach diesem Verfahren wurden aus einer Mischung von je 0,3 Grm. Brucin und Strychnin 0,288 Grm. Strychnin und 0,310 Grm. Brucin erhalten.

Zur Abscheidung der Alkaloïde gibt D. dem Benzin entschieden den Vorzug. 100 Theile Benzin lösen 0,607 Theile reines krystallisirtes Strychnin **). 100 Theile Amylalkohol 0,55 Theile. 100 Theile Aether lösen dagegen nur 0,08 Theile. Dragendorff wendet daher auch bei der Untersuchung auf Strychnin in Vergiftungsfällen das Benzin an, welches beim Schütteln mit wässerigen Flüssigkeiten, sobald diese mit Ammon oder Magnesia gesättigt sind, leichter Strychnin aufnimmt, ohne sich in bemerkenswerther Weise in der Flüssigkeit zu lösen oder von ihr und den in ihr vorhandenen Salzen in Mengen, welche die späteren Reactionen beeinflussen könnten, aufzunehmen. Ausserdem belästigt das Benzin weniger wie der Amylalkohol.

Will man die beschriebene Methode auf Extractum nuc. vomic. spirituos. anwenden, so müssen zunächst die harzigen Stoffe entfernt werden. Man erreicht diess dadurch, dass man das Extract in möglichst wenig Alkohol löst, so dass etwa eine syrupdicke Lösung ent-

*) Diese Zeitschrift Bd. 2, p. 225.

**) Amorphes Strychnin ist im Moment, wo es aus seinen Lösungen abgeschieden wird, weit leichter löslich.

steht, die man mit dem 10fachen Volum der verdünnten reinen Schwefelsäure (1 : 80) versetzt, stark durchschüttelt und dann bis zum Sieden erhitzt. Die Mischung wird heiss filtrirt und das auf dem Filter bleibende mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden gemengt und nach dem Erkalten zur Reinigung mit Benzin behandelt. Nach dem Entfernen dieser Benzinschicht neutralisirt man mit Magnesia und führt dann durch Schütteln mit Benzin die Alkaloïde in dieses über. Die Benzinlösung wird, wie oben angegeben, verdunstet, der Rückstand entweder direct gewogen oder weiter gereinigt und getrennt. Tinctura nuc. vom. ist ebenso zu behandeln. Auch beim Extractum nuc. vom. aquosum ist es zu empfehlen, zunächst das Extract mit dem schwefelsäurehaltigen Wasser zu behandeln, das in demselben Unlösliche abzufiltriren, das Filtrat mit Benzin von harzartigen Stoffen und dergleichen zu befreien, endlich die vom Benzin befreite wässerige Flüssigkeit mit Magnesia zu neutralisiren, und wie oben mit Benzin vom Alkaloïd zu befreien.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

C. D. Braun.

Zur Analyse von Eisen und Stahl. — 1. Bestimmung des Phosphors. Das von Fresenius *) schon vor langer Zeit in Anwendung gebrachte Verfahren der Phosphorsäurebestimmung neben viel Eisenoxyd, wonach in London bei der quantitativen Ermittelung von Phosphor in Eisen und Eisenerzen gearbeitet wird, hat John Spiller **) zum Zweck der Phosphorbestimmung in Eisen und Stahl in der Weise vereinfacht, dass er zu der theilweise reducirten kalten Eisenlösung so lange $^3/_2$-kohlensaures

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 45, p. 258.

**) The Journ. of the Chem. Soc. Ser. 2, Vol. IV, p. 148.

Ammoniak setzt, bis der zuerst roth aussehende Niederschlag eine grünliche Farbe angenommen hat. Die ganze Phosphorsäure ist dann im Niederschlage enthalten; zu dem Filtrate kann man nöthigen Falls noch etwas Eisenchloridlösung und kohlensaures Ammoniak fügen, um einen weiteren Niederschlag zu erhalten, der besonders zu untersuchen ist. Seine Aufmerksamkeit muss man darauf lenken, dass die Temperatur der Flüssigkeit nicht höher wie 70° F. (21° C.) oder höchstens 75° F. (24° C.) ist, indem man andernfalls einen Verlust an Phosphorsäure erleidet, wie folgende Versuche ergeben:

Temperatur, ausgedrückt in Graden Celsius	Procentgehalt an Phosphor bei dem ersten Niederschlag:	bei dem zweiten Niederschlag:
21	0,103	0,000
38	0,146	0,004
38	0,258	0,006
65	0,238	0,002.

Ferner ist es von Vortheil, nach dem Lösen des Eisens in rothem Königswasser einige Stückchen kohlensaures Ammoniak einzutragen, um durch das so bewirkte Aufbrausen von Kohlensäure die Austreibung der Salpetrigsäure-Dämpfe zu befördern. Der grosse Ueberschuss an Säure muss dann durch Abdampfen verjagt und die verdünnte Lösung mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak neutralisirt werden, bevor saures schwefligsaures Ammoniak zur Reduction des Eisenoxydes hinzugegeben wird. Bei verschiedenen Proben Schmiedeeisen, welche der Verf. gleichzeitig nach dem früheren (II) und dem abgeänderten Verfahren (I) untersuchte, erhielt derselbe folgende Resultate:

Probe:	Phosphorgehalt in Proc.: I.	II.
A.	0,034	0,036
B.	0,048	0,043
C.	0,103	0,108 *)
D.	0,142	—
	0,148	—
E.	0,150	0,160.

Für die Analyse von Gusseisen, welches viel Silicium enthält, bemerkt der Verf., dass es hierbei nöthig wird, den Niederschlag auf Kieselsäure zu prüfen und diese eventuell abzuscheiden.

*) Mittel aus zwei Versuchen, wobei 0,104 und 0,112 Proc. Phosphor erhalten wurden

2. Bestimmung des Siliciums in seinen beiden Modificationen. Alle die Eisensorten, welche nach dem Verfahren von Bessemer leicht Stahl liefern, enthalten den Kohlenstoff grösstentheils als Graphit oder β-Kohlenstoff. Dasselbe ist mit Silicium der Fall, sie enthalten nämlich auch mehr β-Si als α-Si. Zur Bestimmung dieser löst man nach Phipson *) die Eisensorte in Königswasser, wodurch man die Bildung kleiner Mengen von Siliciumoxyd vermeidet und die Spuren entstehenden Siliciumwasserstoffs oxydirt. Die von α-Si herrührende Kieselsäure geht dabei ganz in Lösung und die aus β-Si stammende bleibt als Rückstand. Phipson hält bei der Analyse des Eisens die Bestimmung der Modification von Kohlenstoff und Silicium für nothwendig, sobald es sich darum handelt, zu wissen, ob das Eisen zur Stahlbereitung geeignet ist oder nicht.

3. Kobalt- und Nickelgehalt des Eisens. O. L. Erdmann **) bemerkt, dass er mehrmals in Eisenerzen Spuren von Kobalt gefunden habe, und ebenso nunmehr auch in verschiedenen Eisensorten des Handels, während die Nachweisung des Nickels neben demselben nicht immer sichere Resultate gab.

Diese Mittheilung bestätigt die früher schon von Fresenius ***) gemachten Beobachtungen. Bei den zahlreichen, gar nicht in die Oeffentlichkeit gelangten Analysen von Eisen, welche im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, ist sehr häufig Kobalt und Nickel gefunden und bestimmt worden. Ein aus Spatheisenstein erblasenes Spiegeleisen z. B., dessen Analyse Prof. Fresenius mitgetheilt hat (diese Zeitschrift 1863, p. 41), enthielt 0,016 Proc. Nickel und eine unbestimmbare doch deutlich nachweisbare Menge von Kobalt.

Bestimmung des Wismuthgehaltes in Bleilegirungen. A. Patera †) empfiehlt, wie diess Ullgren ††) schon vor längerer Zeit gethan, zur Bestimmung des Wismuths neben Blei jenes durch reines Blei auszufällen. Während Ullgren die Ausfällung in essigsaurer Lösung bewirkt, wendet Patera die salpetersaure an. Der Process verläuft nach dessen Angabe rasch und die Ausscheidung ist vollständig. Man beachte, dass die Lösung stark mit Wasser verdünnt sein muss

---

*) Compt. rend. T. 60, Nr. 14, p. 808 und Nr. 15, p. 1030.

**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97, p. 120.

***) Dessen Anl. z. quantit. Anal., 4. Aufl., 1858. p. 682.

†) Berggeist 1866, Nr. 28.

††) Berzelius' Jahresbericht, Jahrg. 21, p. 148.

und setze daher bei hohem Wismuthgehalt der Verbindung zu der Lösung Wasser in dem Verhältnisse, in welchem Wismuth ausgefällt wird. Nach beendigter Fällung wird das schwarze, pulverförmige, metallische Wismuth schnell vom Bleistreifen abgewaschen, die Bleilösung abgegossen, der Wismuthniederschlag zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gut ausgesüsst, auf ein möglichst kleines Filter gebracht, getrocknet und gewogen. Zahlreiche von Patera und E. Visoky ausgeführte Versuche, bei denen der Wismuthgehalt vergleichungsweise nach dieser Methode und durch Trennung der Chlormetalle mittelst Aether-Alkohols bestimmt wurde, gaben nach der Versicherung des Ersteren gut übereinstimmende Resultate. — (Nach Ullgren wird das gefällte Wismuth nicht direct gewogen, sondern in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung entweder durch kohlensaures Ammon gefällt oder durch Glühen des trocknen Nitrates in Oxyd übergeführt).

Volumetrische Bestimmung des Silbers für photographische Zwecke. H. Vogel *) hat speciell für die photographische Praxis eine Methode der Silberbestimmung beschrieben, welche vor der gewöhnlichen Methode — Fällen des Silbers mit Chlornatriumlösung — die Vortheile hat, dass sie sich auch bei sauren Lösungen sehr gut anwenden lässt, dass die Anwesenheit organischer Substanzen nicht störend einwirkt, und dass endlich der Endpunkt der Fällung leicht zu erkennen ist.

Als Fällungsmittel des Silbers aus seinen Lösungen gebraucht der Verf. Jodkalium und als Indicator salpetrige Säure haltende Salpetersäure und Stärkelösung. Fügt man etwas von den beiden letzteren Flüssigkeiten zu einer Silberlösung und gibt dann Jodkaliumlösung hinzu, so entsteht ein Niederschlag von Jodsilber und eine Blaufärbung der Lösung durch Jodstärke. Diese blaue Färbung verschwindet aber, so lange noch eine Spur ungebundenen Silbers vorhanden ist, augenblicklich wieder beim Umschütteln; hat man jedoch alles Silber als Jodsilber ausgefällt, so entsteht bei einem sehr geringen Ueberschusse von Jodkalium eine dauernde tief blaue oder blaugrüne Färbung. Diess Verfahren ist eine zweckmässige Abänderung der Methode von Pisani **), welche auf einer ähnlichen Grundlage beruht. Die nöthigen Flüssigkeiten bereitet man auf folgende Weise:

*) Pogg. Ann. Bd. 124, p. 347; Jacobsen's chem.-techn. Repertorium, Jahrg. III (II), p. 99.

**) Jahresber. von Liebig und Kopp 1856, p. 749.

Jodkaliumlösung. 10 Grm. reines trocknes Jodkalium werden in Wasser zu [illegible] Liter gelöst und darauf noch 23,4 CC. Wasser zufliessen lassen. 500 CC. der Lösung fällen dann genau 1 Grm. Silber.

Salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure erhält man durch Vermischen von 1000 Grm. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. mit [illegible] Grm. reinem Eisenvitriol.

Stärkelösung bereitet man durch Abbrühen von 1 Thl. Stärke mit 100 Thln Wasser und darauffolgendes Klären; auf 100 CC. desselben fügt man jetzt noch 20 Thle. reinen Salpeters zu.

In einer späteren Publikation *) bemerkt Vogel, dass Hauptbedingung bei Anstellung seiner empfohlenen Silberprobe die gute Beschaffenheit der Stärkelösung und der betr. Salpetersäure sei: denn ist eine oder die andere verdorben, so tritt die blaue Färbung nicht ein. Um sich daher von vornherein von der Güte derselben zu überzeugen, bringt man zunächst die zu einer Probe nöthige Stärkelösung (10 bis 12 Tropfen) und Salpetersäure (1 CC.) in ein Kölbchen, stellt die Jodkaliumlösung in der Bürette auf 0 und lässt einen einzigen Tropfen derselben in die Stärke-Salpetersäurelösung fallen. Die blaue Farbe muss augenblicklich eintreten. Geschieht diess, so fügt man 1 CC. der zu bestimmenden Silberlösung zu der blauen Flüssigkeit, die sich dann sogleich wieder entfärbt, und beginnt die Titrirung; im anderen Falle muss man sich frische Stärkelösung und Salpetersäure bereiten. Die Jodkaliumlösung lässt man bei langsamerem Verschwinden der blauen Färbung mit Vorsicht zufliessen, schüttelt tüchtig und erkennt dann an dem bleibenden Auftreten der blauen Färbung den Endpunkt der Reaction. Die verbrauchten Kubikcentimeter geben nun den Gehalt in Grm. Silbersalpeter an in 100 CC. der zu prüfenden Silberlösung, d. h. den Procentgehalt.

Bestimmung des Urans in seinen Erzen. A. Patera **) gibt zur raschen Prüfung der Uranerze auf ihren Gehalt folgendes Verfahren an: Eine abgewogene Menge der zu prüfenden Substanz wird in Salpetersäure aufgelöst und ein Ueberschuss an Säure hierbei möglichst vermieden. Die saure Lösung wird mit Wasser verdünnt und

*) Photographische Mittheilungen von H. Vogel 1865, Nr. 13, p. 5, durch Jacobsen's chem.-techn. Repertorium, Jahrg. IV (I), p. 116.

**) Dingler's polyt. Journ. Bd. 180, p. 242.

direct mit kohlensaurem Natron übersättigt. Nachdem die Flüssigkeit nun zum Kochen erhitzt worden ist, um das Uranoxyd zu lösen und die etwa gebildeten sauren Kalk- und Eisencarbonate zu zersetzen, filtrirt man den Niederschlag ab und wascht ihn mit heissem Wasser aus. Das Filtrat, welches ausser Uran nur Spuren fremder Metalle in Lösung enthält, wird mit Natronlauge gefällt und der schön orangefarbige Niederschlag von saurem uransaurem Natron (Uranoxyd-Natron) nur wenig ausgewaschen und getrocknet. Die trockne Verbindung wird vom Filter möglichst abgelöst, im Platintiegel geglüht und die Asche des besonders eingeäscherten Filters hinzugegeben. Bringt man hierauf den Tiegelinhalt auf ein kleines Filter, so lässt sich derselbe sehr gut auswaschen und gibt nach dem Trocknen und Glühen Uranoxyd-Natron von der Zusammensetzung: $NaO, 2Ur_2O_3$, aus welchem der Uranoxydoxydulgehalt der Probe berechnet wird. Nach Angabe des Verf. entsprechen 100 Thle. des Uranoxyd-Natrons 88,3 Thln. Uranoxydoxydul. Ich bemerke hierzu, dass Patera hierunter nicht das gewöhnliche Oxyduloxyd verstehen kann, sondern die von Péligot beschriebene Verbindung $Ur_4O_5 = 2UrO, Ur_2O_3$, denn 100 Thle. $NaO, 2Ur_2O_3$ entsprechen 36,39 Thln. Ur_3O_4 und 87,68 Thln. Ur_4O_5. Richtiger wird es sein, sich bei der Berechnung des letzteren Werthes zu bedienen, welchem das Aequivalentgewicht 59,4 für Uran (nach Ebelmen) zu Grunde liegt. Diese Zahl hat bekanntlich Berzelius schon für die richtigere gehalten und sie erlangt eine Bestätigung durch die Analysen des phosphorsauren Uranoxydes, welche von Knop und Arendt ausgeführt worden sind, die bei Annahme des von Ebelmen bestimmten Aequivalentes besser mit der theoretischen Menge stimmen, als bei der Zugrundelegung der Zahl 60. wie sie von Péligot ermittelt wurde. Der Verf. sagt, dass zahlreiche Proben, welche im Joachimsthaler Probirgaden vergleichend mit analytischer Bestimmung gemacht wurden, so nahe übereinstimmende Resultate gaben, dass die Methode bei der Uebernahme von Uranerzen als Einlöseprobe benutzt wird.

Prüfung des Magnesiums. Nach den Versuchen von J. Alfred Wanklyn und Ernest T. Chapman *) kann aus dem Wasserstoffvolumen, welches eine abgewogene Menge Magnesium mit verdünnten

*) The Journ. of the Chem. Soc. Vol. IV. Ser. 2, p. 141.

Säuren liefert, sehr einfach die Reinheit des Metalles festgestellt werden. Das Verfahren gestattet eine solche Genauigkeit, dass nach den Verf. hiernach wohl auch das Aequivalentgewicht einiger Metalle auf exacte Weise zu bestimmen ist.

Das im Handel vorkommende Magnesium, in der Form, wie es zur Erzeugung des „Magnesiumlichtes" Verwendung findet, scheint nach den Versuchen der Verf. sehr rein zu sein. Nach drei Versuchen, wozu immer blankes, durch Sandpapier gereinigtes Magnesium gebraucht wurde, ergaben sich 100,38, 100,78 und 100,19 Proc. wirkliches Magnesium. Die Versuche wurden mittelst eines Rose'schen Kohlensäureapparates angestellt und in den oberen Raum dieses durch einen Hahn in zwei Abtheilungen getrennten Apparates verdünnte Essigsäure gebracht und in den unteren Raum die abgewogene Menge Magnesium nebst etwas Wasser. Die Gasleitungsröhre wird in dem Tubulus des oberen Raumes durch einen Kork befestigt. Das entwickelte Wasserstoffgas wird über Wasser aufgefangen und sein Gewicht nach Ermittelung des Barometerstandes, der Temperatur und der Tension des Wasserdampfes nach üblichem Verfahren bestimmt und berechnet.

Es mag hierzu bemerkt werden, dass Fr. Schulze diess Verfahren im Wesentlichen schon in seiner Abhandlung über gasvolumetrische Analyse etc. (vergl. diese Zeitschr. Jahrg. II., p. 289) berührt hat und auch dargethan, dass hierauf eine sehr einfache Werthbestimmung des Aluminiums sich gründen lässt (a. a. O. p. 303).

Auffindung der Salpetersäure in der englischen Schwefelsäure. Aug. Vogel *) modificirt die gewöhnliche Eisenvitriolprobe für diesen Zweck auf folgende Weise: Verwitterte Eisenvitriolkrystalle übergiesst man mit Nordhäuser Schwefelsäure und erhält nach mehrmaligem Umschütteln eine milchige Flüssigkeit, welche nach einigem Stehen in einer wohlverschlossenen Flasche ganz klar wird und von dem entstandenen Bodensatze decantirt werden kann. Von der zu prüfenden englischen Schwefelsäure gibt man nun ungefähr 10 CC. in eine Proberöhre und fügt etwa 5 CC. der mit Eisenvitriol gesättigten rauchenden Schwefelsäure hinzu. Ist die fragliche Schwefelsäure nun im Geringsten salpetersäurehaltig, so färbt sich die ganze Flüssigkeit sogleich violettroth, während beim Uebergiessen der englischen Schwefelsäure mit einer

*) Neues Repert. f. Pharm. Bd. 14, p. 433.

wässerigen Eisenvitriollösung die Färbung erst nach längerem Stehen an den Berührungsflächen eintritt und unter Umständen übersehen werden kann. Verschiedene Sorten englischer Schwefelsäure, welche der Verf. auf diese Weise untersucht hat, lieferten sämmtlich die angegebene Reaction, wenn auch in sehr verschiedenem Grade.

Erkennung der schwefligen Säure in geschwefeltem Kleesamen etc. Der im Handel vorkommende Kleesamen findet sich zuweilen auch geschwefelt und kann die schweflige Säure mittelst des für Hopfen schon lange in Anwendung gekommenen Verfahrens — Behandeln mit Zink und reiner Salzsäure — an der Entwicklung von Schwefelwasserstoff erkannt werden. Th. Wimmel *) empfiehlt, da der Schwefelwasserstoff bei dieser Reaction als Zersetzungsprodukt der schwefligen Säure auftritt und auch aus anderen Schwefelverbindungen, wie z. B. Senf- und Rübsamen entbunden wird, zur grösseren Sicherheit die directe Prüfung auf schweflige Säure. Der fragliche Kleesamen wird hiernach mit Wasser und etwas Salzsäure destillirt und die übergehenden Dämpfe in eine verdünnte Auflösung von Quecksilberchlorid geleitet; bei Anwesenheit von schwefliger Säure findet nach kurzer Zeit die Abscheidung von Calomel statt und im Filtrate hiervon ist Schwefelsäure enthalten. In dem von einem Hamburger Handlungshause zur Untersuchung übergebenen Kleesamen fand der Verf. aus der reichlichen Bildung von Calomel zu schliessen, eine nicht unbedeutende Menge von schwefliger Säure, während zur Controle angestellte Gegenversuche mit verschiedenen anderen Sorten von Kleesaat, sowie mit schwarzem und gelbem Senf- und Rübsamen ein durchaus negatives Resultat lieferten, indem die Sublimatlösung hierbei ganz unverändert blieb.

Zur Bestimmung der Gerbsäure in gerbsäurehaltenden Materialien hat W. Hallwachs **) verschiedene zu dem Zweck vorgeschlagene Methoden geprüft und hat dabei Resultate erhalten, welche mit denen F. Gauhe's ***), der jene bereits früher einer kritischen Prüfung unterzog, grösstentheils übereinstimmen.

---

*) Dingler's polyt. Journ. Bd. 180, p. 167.

**) Gewerbeblatt für das Grossherzogthum Hessen, Nr. 51 und 52, 1865; N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 25, H. 2, p. 68.

***) Diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 122.

1. Methode von Fehling *), modificirt von G. Müller **).

Zur Prüfung dieser Methode wurden 10 Grm. weissen Knochenleims in destillirtem Wasser eingeweicht, nach dem Aufquellen durch gelindes Erwärmen gelöst, 2,5 Grm. Alaun zugefügt und das Ganze mit Wasser auf 1 Liter verdünnt. 0,2 Grm. trockne Galläpfelgerbsäure bedurften 22,7 CC. dieser Lösung zur vollständigen Fällung. 1 CC. der Leimlösung entsprach somit 0,0088 Grm. Gerbsäure. Die weiter unten gegebenen Resultate einer Anzahl von Bestimmungen, welche nach dieser Methode ausgeführt wurden, sind erst nach einer Menge von Versuchen erhalten worden. Das Verfahren, scheinbar so einfach in seiner Ausführung, bietet nach dem Verf. die grösste Schwierigkeit dar. Manipulirt man in der von Müller angegebenen Weise, so erhält man stets viel zu hohe Werthe, weil sich das Ende der Bestimmung durchaus nicht genau erkennen lässt. Um möglichst genaue Resultate zu erhalten, empfiehlt Hallwachs, das Verfahren in der folgenden Weise zu modificiren. Die zerkleinerten Substanzen werden mehrmals mit Wasser ausgekocht (schon nach drei- bis viermaligem Auskochen gibt die Flüssigkeit mit Leimlösung geprüft keine Reaction mehr auf Gerbsäure), die erhaltenen Lösungen filtrirt, dann auf ein bestimmtes Volum (hier 500 CC.) gebracht, wovon dann abgemessene Mengen zur Probe verwendet werden. Man lässt nun die Leimlösung aus einer Bürette in die beständig umzurührende Probeflüssigkeit einfliessen. Das Rühren geschieht mittelst eines an beiden Enden offenen Glasröhrchens, welches man auch dazu benutzt, um von Zeit zu Zeit eine Probe der über dem abgeschiedenen Leimtannat befindlichen Lösung abzuheben und auf ein Filterchen zu bringen. Letzteres wird nach der Filtration in die Masse der Lösung geworfen. In das die filtrirte Lösung enthaltende, schräg gehaltene Röhrchen lässt man aus einer Bürette einen Tropfen der Leimlösung so einfallen, dass derselbe oben etwas verweilt, worauf man denselben mit destillirtem Wasser vorsichtig und langsam zur unteren Flüssigkeit hinspült. Ist noch nicht aller Gerbstoff gefällt, so bringen die ersten einfliessenden Theilchen der nun verdünnten Leimlösung eine mehr oder minder starke Trübung hervor. Lässt man direct die concentrirte Leimlösung eintröpfeln, so entstehen beim Eintreten der dicken, niemals völlig klaren Flüssigkeit sehr leicht Täuschungen über das Ende der Reaction. Gibt nun Leimlösung noch

*) Liebig's und Kopp's Jahresber. 1853, p. 683.
**) Dingler's polyt. Journ. Bd. 151, p. 69.

Trübung, so spült man aus dem Röhrchen alles wieder zur Hauptflüssigkeit und fährt mit dem Zurühren der titrirten Leimlösung langsam fort, bis in den herausgenommenen filtrirten Pröbchen weder durch verdünnte Leimlösung, noch durch eine Lösung von Gerbsäure eine Trübung hervorgebracht wird. Es ist nicht nöthig, hier des Näheren zu erörtern, dass man bei der ersten Probe von 5 zu 5 CC. Leimlösung zubringt und erst bei dem zweiten oder dritten Versuche die genauere Titration folgen lässt.

Wenn es wohl nach dem Verf. zugegeben werden kann, dass mit Hülfe der besprochenen Methode brauchbare Resultate zu erhalten sind, so scheint sie doch der grossen Mühe halber, welche sie beansprucht, besonders dann, wenn viele Bestimmungen neben einander zu machen sind, nicht gerade die empfehlenswertheste zu sein. Gauhe gelangte (a. a. O. S. 126) durch seine Versuche zu demselben Resultate.

2. Methode von Monier *), modificirt von Löwenthal **).

Diese Methode beruht bekanntlich auf der Oxydation der gerbsäurehaltigen Flüssigkeit durch übermangansaures Kali. Zur Erkennung der Endreaction vermischte Löwenthal die fragliche Flüssigkeit mit Indigolösung und fügte dann so lange von einer festgestellten Permanganatlösung hinzu, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit verschwunden war. Hallwachs betrachtete die Titration für beendigt, wenn die Flüssigkeit die geringste Spur eines grünlichen Schimmers verloren hatte. Rein hellgelb hat der Verf. die Lösungen nach beendigtem Versuche indessen niemals gefunden, es zeigten dieselben stets einen leichten Stich ins Rothgelbe. Diese Methode, welche der Verf. durch verschiedene Versuche geprüft hat, findet derselbe, wie früher schon Gauhe, für sehr empfehlenswerth.

3. Methode von Karl Hammer ***).

Der Verf. kommt durch seine Versuche zu der Ueberzeugung, dass diese Methode die richtigsten, d. h. den wahren Verhältnissen am nächsten kommenden Resultate liefert. Die Beantwortung der Frage, ob sie als absolut richtig anzusehen sind, fällt mit der noch ungelösten Frage über die Gleichartigkeit der Gerbsäure der Galläpfel mit der Eichengerbsäure, zusammen. Der Verf. glaubt, dass die Bestimmung des Gehaltes gerbsäurehaltender Materialien mittelst dieser Methode von den betreffenden Technikern leicht ausgeführt werden könne.

---

*) Compt. rend. Bd. 46, p. 447.
**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 81, p. 150.
***) Ebendaselbst Bd. 81, p. 159.

4. Methode von Hugo Fleck*).

Nach dem Verfahren von Fleck wird die Gerbsäure aus ihren Lösungen mit einer titrirten Lösung von essigsaurem Kupferoxyd gefällt und das überschüssige Kupferoxyd durch Titration mit Cyankalium bestimmt. Diese letztere Titrirung lässt sich bei den gefärbten Eichenrindenauszügen wegen der bedeutenden Unsicherheit in der Erkennung der Endreaction nicht anwenden. Sowohl Sackur**) als auch E. Wolff haben daher vorgeschlagen, den ausgewaschenen Niederschlag von gerbsaurem Kupferoxyd durch Glühen an der Luft in Kupferoxyd zu verwandeln und aus dessen Menge die Gerbsäure zu berechnen. Nach einer Reihe sorgfältiger Analysen, welche E. Wolff***) ausgeführt hat, verhielt sich in dem Niederschlage die Menge des Kupferoxyds zu der Gerbsäure wie 1 : 1,304. Hallwachs hat diess Verhältniss als richtig angenommen und auch im Uebrigen nach Wolff's Angaben gearbeitet. 1 Grm. der zerkleinerten Rinde wurde mit 300 CC. Wasser ausgekocht, die filtrirte Lösung mit 15 CC. einer Lösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd (0,211 Grm. CuO enthaltend) heiss gefällt, der Niederschlag rasch abfiltrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Der getrocknete Niederschlag wurde geglüht, mit Salpetersäure befeuchtet, nochmals geglüht und gewogen. Die Ausführung ist ziemlich zeitraubend, und fielen nach den angestellten Versuchen die Werthe etwas zu niedrig aus. Für die Technik ist die Probe indessen jedenfalls brauchbar.

5. Methode von Mittenzwey †).

Diess Verfahren, welches auf der Eigenschaft der Gerbsäure beruht, in alkalischen Lösungen den Sauerstoff der Luft zu absorbiren, gibt nach des Verfassers Versuchen zwar etwas zu hohe, aber doch vergleichbare, für die Technik brauchbare Resultate. Die Ausführung ist indessen höchst schwierig und langwierig, wegen der peinlichen Sorgfalt, welche auf die Gleichhaltung der Temperaturverhältnisse während der ganzen Dauer der Versuche verwendet werden muss ††).

6. Methode von Handtke †††).

In Betreff dieser Methode, welche auf dem Verhalten einer ver-

---

*) Gerberzeitung Jahrg. 1860, Nr. 2 u. 4.

**) Ebendaselbst Bd. 31, p. 32.

***) Kritische Blätter für Forst- und Jagdwissenschaft Bd. 44, p. 167.

†) Diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 484.

††) Vergl. auch diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 372.

†††) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 81, p. 345.

dünnten Gerbsäurelösung gegen eine verdünnte Lösung von essigsaurem Eisenoxyd bei Gegenwart von essigsaurem Natron und freier Essigsäure beruht, kann der Verf. die Angaben Gauhe's einfach bestätigen. Die Methode ist in dieser Form unbrauchbar, da je nach den verschiedenen Verdünnungen der gerbsäurehaltenden Flüssigkeiten die Resultate verschieden ausfallen. Die Beendigung der Titration ist nur äusserst schwierig zu erkennen.

7. Methode von Gerland *).

Diess auf die Ausfällung der Gerbsäure durch Brechweinstein sich gründende Verfahren, gab dem Verf. nur negative Resultate. Der Endpunkt der Reaction ist nicht zu beobachten und ebensowenig gelang es, die erhaltenen Niederschläge klar abzufiltriren.

Theodor Koller **) hingegen bemerkt, dass das Abfiltriren des feinen Niederschlages vollkommen gelingt bei Anwendung einer doppelten Lage schwedischen Filtrirpapieres; bei einfachem Filter ist das Filtrat nie frei von Spuren des Niederschlages. Koller, welcher sich mit der Gerbsäurebestimmung in den Pomeranzenschalen beschäftigt hat, kommt jedoch wie Hallwachs zu der Ansicht, dass eine genaue Bestimmung der Gerbsäure nach dem Gerland'schen Verfahren in keinem Falle zu erreichen ist. Fügt man nämlich auch genau die Menge Salmiak, welche zur Fällung der verdünnten Gerbsäure mittelst Brechweinsteinlösung nöthig ist, hinzu, so setzt sich der entstandene Niederschlag nur sehr langsam ab und erst nach tagelangem Stehen; beim Zusatz neuer Mengen Brechweinsteinlösung wirbelt der Niederschlag wieder auf, trübt dadurch die Flüssigkeit und macht die Erkennung des Endpunktes der Reaction nahezu illusorisch.

Wie gross sich die Differenzen der Gerbstoffbestimmungen in der Eichenrinde, welche nach den verschiedenen Methoden von Hallwachs ausgeführt wurden, gestalten, ist aus folgender Tabelle zu ersehen.

	Procentgehalt an Gerbstoff, best. nach der Methode von:				
Rinde:	Fehling-Müller.	Löwenthal.	Hammer.	Fleck.	Mittenzwey.
A.	6,16		5,24		
B.	6,11		5,25		
I.	13,80	13,24	13,00	12,10	14,07
II.	9,74	9,35	9,00	8,48	10,31
III.	9,25	9,28	8,77	8,15	10,22
IV.	8,90	8,57	8,00	7,48	9,27.

*) Diese Zeitschrift Jahrg. II, p. 419.

**) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. 25, p. 206.

Auf die Mängel, welche allen diesen Methoden eigen sind, sobald es sich nur um die Bestimmung der Gerbsäure in der Eichenrinde handelt, hat Julius Löwe in einer Abhandlung im Jahrg. IV dieser Zeitschrift, S. 366, aufmerksam gemacht, was hier in Erinnerung gebracht werden mag.

Untersuchung der Ledersorten. Ed. Marquis *) hat eine chemische Untersuchung verschiedener Ledersorten aus den Lohgerbereien des Archangelschen Gouvernements vorgenommen, deren Gang und Resultate folgende sind.

1. Bestimmung des Fettes und Harzes im Leder.

Hierzu bediente sich der Verf. des üblichen Extractionsmittels, nämlich des Aethers. Eine abgewogene Menge der feingeschnittenen und im Exsiccator getrockneten Ledersorte wurde dreimal hintereinander mit Aether digerirt, letzterer dann abdestillirt und das Gläschen mit dem Rückstande nach Verdunstung des Aethers gewogen. Gefunden wurde in 6,211 Grm. Substanz:

Im englischen Leder 0,054 Grm. weissgelbliches Fett.

Im Sohlenleder von Archangel 0,386 Grm. flüssiges Fett und Harz von brauner Farbe und birkentheerartigem Geruch.

Im Seehundsleder 0,721 Grm. Fett und Harz wie eben angegeben.

Im dünnen Rindsleder 0,478 Grm. Fett und Harz wie oben

Im schwarz gebeizten Oberleder 0,652 Grm. Fett und Harz wie oben.

Mit kaltem Alkohol behandelt liessen sich die harzigen Bestandtheile vom Fett trennen, welches letztere wieder getrocknet und gewogen ergab:

Im Sohlenleder von Archangel	0,096	Grm.	Fett;	Rest 0,290	Grm.	Birkentheer.
Im Seehundsleder von Archangel	0,181	„	„	„ 0,540	„	„
Im dünnen Rindsleder	0,120	„	„	„ 0,358	„	„
Im Oberleder	0,363	„	„	„ 0,289	„	„

2. Bestimmung des Kalkes im Leder.

Von jeder Sorte fein geschnittenen und im Exsiccator getrockneten Leders wurden 6,211 Grm. im Platintiegel eingeäschert, die Asche mit Salzsäure behandelt, die Lösung filtrirt und das Filter mit Wasser hinlänglich nachgewaschen. Aus dem Filtrate wurde der Kalk durch

---

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland Jahrg. 4, H. 10, p. 389 ff.

Ammon und oxalsaures Ammon ausgefällt. nach 24 Stunden auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und in Salpetersäure gelöst. In der erhaltenen Lösung von oxalsaurem Kalk wurde letzterer durch Chamäleon bestimmt. Die verschiedenen Ledersorten lieferten 0,062 Grm. bis 0,188 Grm. kohlensauren Kalk.

3. Bestimmung des Gerbebestandtheiles im Leder.

Aus dem Verhalten des Leders zu Reagentien ergab sich, dass durch Kochen desselben mit Wasser sich anstatt Gerbsäure- nur Gallussäurelösung erhalten liess, die sowohl mit essigsaurem Kupferoxyd, als auch mit basisch essigsaurem Bleioxyd Niederschläge bewirkte. Eine Ausnahme hiervon machte das mittelst Tanninlösung gegerbte Leder, in dessen wässerigem Auszuge Tannin nachweisbar war. Da jedoch in allen diesen wässerigen Auszügen mehr oder weniger Spuren von Kohlensäure auftreten, die auf basisch essigsaures Bleioxyd störend einwirken konnten, so wählte der Verf. für die Analyse das essigsaure Kupferoxyd, mit welchem sich befriedigende Resultate herausstellten.

Jede der auf obige Art von Fett und Harz befreite Ledersorte wurde so lange mit Wasser gekocht und colirt, bis der letzte Absud durch Kupferlösung weder Trübung noch Niederschlag bewirkte. Die verschiedenen Auszüge wurden hierauf mit Kupferlösung versetzt, der entstandene Niederschlag auf ein vorher durch Wärme, später über Schwefelsäure getrocknetes, dann gewogenes Filter gebracht, vollkommen ausgewaschen, das Filter mit dem Niederschlage auf dem Dampfapparate und über Schwefelsäure getrocknet, gewogen und der Niederschlag bestimmt.

Englisches Leder gab einen Niederschlag von	1,058
Sohlenleder von Archangel	0,204
Seehundsleder	0,383
Rindsleder	0,281
Oberleder	0,588
Mit Tannin gegerbtes Leder	2,378.

Jeder dieser Niederschläge wurde alsdann mit dem zugehörenden Filter im Platintiegel geglüht, in verdünnter Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure durch kohlensaures Natron abgestumpft und Aetzkali- und Weinsteinlösung hinzugefügt. Während des Erwärmens wurde Fruchtzuckersyrup zugesetzt und das Erhitzen der Mischung so lange fortgesetzt, bis durch Desoxydation des Kupferoxyds die bekannte rothe Färbung eingetreten war, hieranf filtrirt und der Niederschlag ausgewaschen. Das Filter mit dem Niederschlage wurde in einen Kolben geworfen und Chlornatrium, Wasser und Salzsäure bis zur Lösung des

Niederschlages hinzugefügt; in der wasserhellen Flüssigkeit liess sich das Kupfer mittelst verdünnter Chamäleonlösung bestimmen.

Die Chamäleonlösung war auf Eisen titrirt worden. 14,6 CC. derselben entsprachen 0,28 Grm. Eisendraht oder 0,396 CuO.

Ledersorte:	Verbrauchte Menge CC. KO,Mn_2O_7-lösung.	Entsprechend CuO in Grm.	Entsprechend Gerbebestandtheil in Grm. für je 6,211 Grm Leder.
Englisches Leder, 1,058 Grm.	17,8	0,475	0,583
Sohlenleder von Archangel, 0,204 Grm.	3,4	0,092	0,112
Seehundsleder, 0,383 Grm.	6,4	0,173	0,210
Rindsleder, 0,281 Grm.	4,7	0,120	0,161
Oberleder, 0,588 Grm.	9,9	0,296	0,292
Tanninleder, 2,378 Grm.	35,0	0,951	1,427

Wird thierische Haut, von Schleim und Fett befreit, noch feucht und im aufgequollenen Zustande mit concentrirter Tanninlösung zusammengebracht, so erhält man nach Verlauf von 2 Monaten ein Leder, das vollkommen mit Gerbsäure gesättigt ist. 8,912 Grm. Haut nehmen 6,948 Grm. Gerbsäure auf und liefern 15,66 Grm. Leder. Ein wässeriger Auszug aus 6,211 Grm. Tanninleder, gemischt mit Salmiak erforderte 163 CC. Brechweinsteinlösung, die aus 2,611 Grm. bei 100° C. getrocknetem Brechweinstein in 1 Liter Wasser gelöst, bereitet war, und von welcher 1 CC. 0,005 Grm. Gerbsäure anzeigte. Gefunden wurde demnach nur 0,815 Grm. Gerbsäure, obgleich in 6,211 Grm. Tanninleder 2,755 Grm. Gerbstoff enthalten waren.

Nach Erwägung der, aus der Gerbstoffermittelung des Leders, erhaltenen Resultate ist nur eine approximative Bestimmung in ähnlichen Fällen denkbar, für die das essigsaure Kupferoxyd nach des Verf. Meinung als das passendste Reagens sich eignet, indem die Erzeugnisse der Lohgerbereien beim Kochen mit Wasser, diesem ihren Gerbstoff stets verändert und nur zum Theil abtreten.

Erkennungsmittel für vollkommen und unvollkommen gegerbtes Leder. Um sich über den Werth eines Leders Aufschluss zu verschaffen, muss man nach Marquis *) 1) das Aussehen des Leders und 2) das Verhalten desselben zu kochendem Wasser wahrnehmen; das Wichtigste darüber ist in nachstehender Tabelle angeführt.

*) a. a. O. p. 396.

Vollkommen gegerbtes Leder.	Unvollkommen gegerbtes Leder.
Aussehen:	
1) Hat stets eine dunkle, gewöhnlich rothbraune Farbe.	Hat stets eine helle, gewöhnlich gelb bis gelbbraune Farbe.
2) Besitzt auf der Durchschnittsfläche ein gleichmässiges, wie die Epidermisfläche dunkel gefärbtes Aussehen, ohne dunkle Streifen entweder an den Seiten oder in der Mitte zu haben.	Besitzt auf der Durchschnittsfläche in der Regel ein ungleichmässiges Aussehen, ist gewöhnlich heller als die Epidermisfläche; entweder an den Seiten oder in der Mitte sind braune Streifen sichtbar.
3) Ist gleichmässig fest, ohne Risse oder Falten zu hinterlassen.	Ist lockerer und hinterlässt oft beim Biegen, namentlich auf schwarz gebeiztem Oberleder Falten, die leicht brüchig werden.
Verhalten zu kochendem Wasser:	
4) Wird ein dünn geschnittener Lederstreifen mit Wasser bis zum Kochen erhitzt, so schrumpft das Leder stark zusammen, wird undurchsichtig, kaffeebraun von Farbe und zwischen den Fingern nach dem Erkalten bröcklich.	Wird ein dünn geschnittener Lederstreifen mit Wasser bis zum Kochen erhitzt, so bläht es sich bedeutend auf, wird durchsichtig und zähe wie eine Speckhaut; nur die Stellen, die gegerbt sind, erscheinen undurchsichtig kaffeebraun. Zwischen den Fingern gerieben ist ein solches Leder weich und klebrig.
5) Der von dem Leder erhaltene Absud ist durchsichtig, rothbraun gefärbt und zeigt nach dem Verdampfen desselben bis zur Syrupsdicke beim Erkalten kein Gelatiniren.	Der vom Leder erhaltene Absud ist gewöhnlich schon während des Erkaltens trübe, gelb bis gelbbraun gefärbt und zeigt nach dem Verdampfen der Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke beim Erkalten starkes Gelatiniren.

Reaction auf Gelatine. Bringt man nach Carey Lea *) ein Stück Gelatine in eine saure Lösung von salpetersaurem Quecksilber-

*) The Americ. Journ. of Science and Arts. Vol. XXXI, p. 81.

oxyd, so färbt es sich allmählich intensiv roth und löst sich nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur zu einer schön roth gefärbten Flüssigkeit auf, welche nach einigen Minuten langem Kochen noch dunkler wird. Fügt man chlorsaures Kali hinzu, so wird die Lösung schmutzig blassgelb. Wendet man an Stelle des Quecksilberoxydsalzes Quecksilberoxydulsalz an und kocht mit dessen Lösung die Gelatine, so erhält man keine rothe, sondern eine gelblich gefärbte Flüssigkeit. Die angegebene Reaction tritt nur bei ziemlich concentrirten Gelatinelösungen ein und erreicht bei einem Concentrationsgrad von 0,5 Proc. ihre Grenze. Wird zu dieser Lösung nun salpetersaures Quecksilberoxyd gesetzt, so erhält man nach 24stündigem Stehen des Flüssigkeitsgemisches eine schwache, aber noch deutliche rothe Färbung.

Metagelatine, welche der Verf. durch Aufquellen von Gelatine in einer kalten, gesättigten Oxalsäurelösung mit darauffolgendem Erwärmen bis zum Flüssigbleiben nach dem Erkalten und Entfernen der Oxalsäure durch Schütteln mit gefälltem kohlensauren Kalk darstellte, gab mit dem Quecksilberoxydsalz einen flockigen, weisslich gefärbten Niederschlag, der nachdem die Lösung einige Zeit der Ruhe überlassen war, sich intensiv roth färbte und ebenso die darüber stehende Flüssigkeit. Die rothe Farbe zeigte sich noch auffallender als mit gewöhnlicher Gelatine.

Prüfung der Papiere auf Holzstoff. Nach M. Behrend *) ist zur Prüfung des Papieres auf Holzstoff gewöhnliche Salpetersäure von 36° B. (1,333 spec. Gew.) dem von S. Schapringer **) vorgeschlagenen schwefelsauren Anilin vorzuziehen, indem die Färbung besser wahrnehmbar ist. Bei dem Befeuchten des mit Holzstoff versetzten Papieres mit einigen Tropfen Salpetersäure bemerkt man, dass die Holzfasern intensiv braun gefärbt werden; beim Erwärmen der benetzten Stellen stellt sich diese Veränderung noch früher und deutlicher ein.

Klärung der Zuckerlösung zum Zwecke der polarimetrischen Prüfung. Das Klären der Zuckerlösungen mit basischem Bleiacetat hat bekanntlich in vielen Fällen, so z. B. beim Rübensafte u. s. w. keine Schwierigkeiten, weil der hierbei entstehende Niederschlag grob-

---

*) Centralbl. f. Papierfabr. durch Deutsche Industriezeitung 1866, Nr. 28, p. 278.

**) Diese Zeitschrift Jahrg. IV, p. 249.

flockig erscheint und leicht zu filtriren ist. Anders verhält es sich dagegen bei der Klärung der Lösungen vieler Rohzucker, namentlich den ersten Producten, sowie zuweilen auch bei centrifugirten zweiten Producten. Diese liefern mit Bleiessig, wenn auch in noch so geringer Menge versetzt, sehr häufig ein trübes, stark opalisirendes Filtrat. C. Scheibler *) fand diess namentlich bei den diesjährigen Zuckern auffallend häufig und suchte diesem Uebelstande abzuhelfen. Der Verf. fand das für solche Fälle empfohlene Mittel — Hinzufügung von ein paar Decigrammen kohlensauren Ammons zu der mit Bleiessig versetzten Zuckerlösung **) — bei Zuckern der diesjährigen Campagne eigenthümlicher Weise nie ausreichend, obwohl es derselbe im vorigen Jahre durchgängig mit dem besten Erfolge anwandte. Auch die von Ventzke empfohlenen Mittel, sowohl Alaunlösung, wie „Neutralisation der alkalisch zuckerigen Lösungen mittelst Essigsäure", führten zu keinem Resultate. Sehr brauchbar fand Scheibler aber einen kleinen Zusatz von Gerbsäurelösung, welche der betr. Zuckerlösung vor dem Fällen mit Bleiessig zugefügt wird und mit letzterem einen grossflockigen, leicht abfiltrirbaren Niederschlag erzeugt, so dass das Filtrat völlig klar erscheint und sich mit dem Polarisationsapparat vortrefflich untersuchen lässt. Da, wo täglich viele Untersuchungen auszuführen sind, ist es zweckmässig eine etwa 5 Proc. haltende Gerbsäurelösung vorräthig zu halten, die man gleich bei ihrer Darstellung mit etwas Alkohol versetzt, um sie vor Schimmel zu bewahren. Man gibt von dieser Lösung je nach der Qualität des vorliegenden Rohzuckers 10 bis 20 Tropfen hinzu und fällt dann mit Bleiessig.

Die Anwendung der Gerbsäure beeinflusst in keiner Weise die Drehungsgrösse der Polarisationsebene, was durch genaue synthetische Versuche mit reinem Zucker von F. Dehn bestätigt wurde.

Erkennung des verfälschten Krapps. Nach einer Mittheilung in der deutschen Industriezeitung (1865, Nr. 39, p. 311) empfehlen Pimont, Müller und Benuet in Rouen, nachdem sie verschiedene Versuche angestellt haben, um mit Sicherheit verfälschten Krapp zu erkennen, folgendes Verfahren. Von reinem Krapp werden 5 Grm. mit 65 Grm. destillirtem Wasser von 50° C. und 35 Grm. käuflichem

*) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie im Zollverein, Bd. 16, p. 32.

**) Vergl. diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 501.

Alkohol behandelt; die Flüssigkeit wird nach einer Viertelstunde filtrirt und mit derselben Streifen von Filtrirpapier getränkt, die man dann trocknen lässt. Ganz in derselben Art verfährt man gleichzeitig mit dem zu prüfenden Krapp und bepinselt die Papierstreifen darauf mit den weiter unten genannten Reagentien, um so Färbungen zu erhalten, die je nach dem Verfälschungsmittel verschieden sind. Die Erkennung der Verfälschung bezieht sich allerdings nur auf fremde Farbhölzer und Farbstoffe, aber die Zusätze, welche zur Erhöhung des Gewichtes gemacht sind, lassen sich auf gewöhnlichem Wege nachweisen. Zur Nachweisung der bis jetzt vorgekommenen Verfälschungen dienen folgende Salzlösungen: Essigs. Kupferoxyd, erhalten durch Mischen von 10 Grm. schwefelsaurem Kupferoxyd, 10 Grm. essigsaurem Bleioxyd und 100 Grm. Wasser; Chlorzinn, erhalten aus 20 Grm. Zinnchlorür, 5 Grm. Salzsäure (spec. Gew. ?), und 100 Grm. Wasser, ferner 10procentige Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd, schwefelsaurem Eisenoxydul und kryst. Soda. Diese Flüssigkeiten werden mit einer Pinselvorrichtung, die man durch Zusammenbrechen von Filtrirpapier auf 1 Centim. Breite und Ueberziehen desselben mit feinem Leinen construirt, auf die gefärbten Papierstreifen aufgetragen; letztere werden dann, am besten gegen Luft geschützt, getrocknet. Zur Vergleichung bereitet man nun noch Normalscalen, indem man reinen Krapp mit je 10 Proc. der verschiedenen Verfälschungsmittel vermischt und diese Mischung wie angegeben behandelt.

Diese Verfahrungsweise hat Aehnlichkeit mit der Methode, welche J. Pernod *) vorgeschlagen hat und die so empfindlich sein soll, dass man noch $^1/_{1000}$ einer Mischung verschiedener Farbhölzer nachweisen kann. Es wäre wünschenswerth gewesen, wenn die Verf. letztere Methode, die sich durch ihre Einfachheit auszeichnet, kritisch geprüft und ferner ihrer Mittheilung auch die Beschreibung der Färbungen zugefügt hätten, welche die verschiedenen fremden Farbehölzer mit den angegebenen Reagentien hervorrufen.

Volumetrische Seifenprobe. Als eine für technische Zwecke genügend genaue Methode zur Werthbestimmung der Seife, empfiehlt Pons **) die Zersetzung einer weingeistigen Lösung derselben durch eine titrirte Chlorcalcium- oder Baryumnitratlösung, von der so lange hinzugefügt wird, bis eine bleibende Schaumbildung eintritt. — Die

*) Dingler's polyt. Journ. Bd. 150, p. 295.
**) Journ. de chimie méd. T. I. (Serie 5me), p. 291.

Chlorcalciumlösung wird auf eine Normalseife festgestellt; als solche bezeichnet Pons die Marseiller Seife, welche in 100 Thln. 6 Thle. Natron, 64 Thle. Fettsäuren und 30 Thle. Wasser enthält. 1 Grm. dieser Seife erfordert zur Zersetzung genau 0,1074 Grm. CaCl oder 0,2532 Grm. salpetersauren Baryt. Bereitet man daher durch Auflösen von 1,074 Grm. CaCl in Wasser und Verdünnen auf 1000 CC. eine Normalchlorcalciumlösung, so wird diese Flüssigkeit durch ein gleiches Volum der Normalseifenlösung, welche durch Auflösen von 10 Grm. der Normalseife, 100 CC. Alkohol von 85° und Zusatz von Wasser bis 1000 CC. dargestellt worden ist, neutralisirt werden. Durch den kleinsten Ueberschuss von Seifenlösung wird sich daher ein bleibender Schaum zeigen, genau so, wie bei der Härtebestimmung des Wassers nach Clarke's Methode. Liegt nun eine Seife zur Untersuchung vor, so löst man davon 10 Grm. in 100 CC. 85grädigem Weingeist, filtrirt von dem etwa bleibenden Rückstande ab, wascht diesen mit ein wenig Alkohol aus und verdünnt darauf das Filtrat durch Zusatz von destillirtem Wasser auf 1000 CC. Von dieser Lösung lässt man jetzt aus einer noch in $^1/_{10}$ CC. getheilten Bürette so lange zu 10 CC. der Chlorcalciumlösung, die mit 20 CC. Wasser versetzt worden ist, fliessen, bis ein bleibender Schaum eintritt. Man verwendet hierzu zweckmässig kleine Tincturflaschen von 60—80 CC. Capacität. Liest man nach Beendigung des Versuches die verbrauchten CC. Seifenlösung an der Bürette ab, so lässt sich durch eine einfache Proportion der Gehalt der untersuchten Seife ableiten; letzterer steht nämlich zu dem der Normalseife in demselben Verhältniss wie die Zahl 10 zu der Anzahl der verbrauchten CC. Seifenlösung.

Der Verf. hat nach dieser Methode verschiedene Sorten Seife, die vorher vierzig Stunden lang bei 110° getrocknet waren, untersucht und für sog. schwarze Seife 13,4 CC., für gewöhnliche weisse 8,6 CC., für Toiletteseife 9,5 CC., für Bittermandelseife 7,7 CC. und für gewöhnliche Marseiller Seife 9,7 CC. verbraucht. Bezogen auf die Normalseife mit der Zahl 100 stehen die genannten Seifen somit in dem Verhältniss: 75 : 116 : 105 : 130 : 103.

Klärung der Bodenschlämmungsflüssigkeiten. Zur Abscheidung des bei Bodenschlämmungen erhaltenen feinen Schlammes aus den trüben Flüssigkeiten zum Zwecke der Wägung oder weiterer Analyse, theilt A. Müller *) folgendes Verfahren mit:

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 95, p. 52.

Man versetzt die Flüssigkeit in einer mit eingeschliffenem Deckel versehenen Glasbüchse mit so viel Seifenlösung (aus Lichtstearin, Ammoniak und verdünntem Weingeist bereitet), dass sie beim Schütteln stark schäumt, giesst darauf Essigsäure bis zum Eintritt einer deutlich sauren Reaction hinzu und schüttelt abermals tüchtig durch. Die sich abscheidende Fettsäure hüllt die feinen Schlammtheilchen in losen, leicht abfiltrirbaren Flocken ein und wird später durch Lösungsmittel oder Glühen entfernt.

Photometrie. Ueber die Construction der von Dumas und Regnault zur Prüfung der Helligkeit der Leuchtgasflammen benutzten photometrischen Apparate im Allgemeinen, sowie über eine von Deleuil construirte Wage mit automatischer Signalvorrichtung hat Felix Leblanc *) einen Bericht geliefert. Die Versuchsreihen sind unter der Leitung von Dumas und Regnault von Audouin und Bérard ausgeführt und diese, sowie die erhaltenen Resultate bereits vor einigen Jahren in den Annales de chimie et de physique, 3 Sér. T. 65. p. 423—495, veröffentlicht worden. Die Vorrichtungen, welche die Verf. gebrauchten, sowie die Resultate, welche sie erhalten, sind von Interesse und glauben wir daher unsere Leser auf die angeführten Arbeiten aufmerksam machen zu müssen.

Tangentenphotometer. F. Bothe **) hat ein Photometer construirt, bei dem wie bei Bunsen's Apparat die Vergleichung der beiden Lichtstärken durch Betrachtung eines theilweise transparenten Papierstreifens erfolgt, welcher auf beiden Seiten beleuchtet wird. Die Lichtquellen liegen jedoch nicht in einer graden Linie, sondern sie senden ihre Lichtstrahlen unter sich rechtwinkelig auf den Papierschirm, welcher von ihnen schräg bestrahlt wird. Diess neue Instrument, dessen detaillirte Beschreibung ich gleich mittheilen werde, soll in seiner Anwendung bequemer und rascher sein als das Bunsen'sche, da die Flammen nicht verschoben zu werden brauchen; ferner soll dasselbe weiter den Vorzug besitzen, die ungleiche Beschaffenheit der beiden Seiten des Lichtschirmes durch einfache Umdrehung ausgleichen und die so günstig wirkenden transparenten Moderationsschirme ohne Weiteres anbringen zu können, endlich sind auch die störenden Einflüsse der Nebenbeleuchtung ganz ausgeschlossen.

*) Bulletin de la société de l'encouragement 1865, p. 533; Dingler's polyt. Journ. Bd. 180, p. 122.

**) Deutsche illustr. Gewerbezeitung Jahrg. 31, p. 140.

Die Stärke der Beleuchtung ist bekanntlich, abgesehen von der Entfernung der Lichtquelle, dem Sinus des Einfallwinkels proportional, so dass also bei gleicher Stärke und Entfernung der zu vergleichenden Lichtquellen der Schirm den rechten Winkel der von diesen ausgesandten Strahlen halbiren muss, um von beiden Seiten gleich stark beleuchtet zu sein. Eine Drehung des Schirmes nach der einen oder der anderen Seite bringt dann zugleich eine Aenderung auf beiden Seiten hervor, ohne dass man die Entfernung einer Lichtquelle ändern muss. Bei Ungleichheit der Lichtstärken kann durch Drehung des Schirmes der Punkt herbeigeführt werden, wo beide Lichter gleiche Wirkung ausüben; aus der Beobachtung der Drehungsgrösse kann nun die Vergleichung der Lichtstärke deducirt werden.

Der Apparat besteht aus einem unten geschlossenen, innen geschwärzten Cylinder von ungefähr 10 Centim. innerer Weite, in welchen drei unter sich rechtwinklige, in einer Ebene normal zur Cylinderachse liegende Röhren münden. Zwei dieser Röhren, im rechten Winkel von einander laufend, sind mit konischen Ansätzen versehen und werden nach den beiden zu vergleichenden Lichtquellen gerichtet; die dritte dient als Beobachtungsrohr. In dem Cylinder befindet sich der drehbare Schirm, welcher in der Gleichgewichtslage den rechten Winkel der beiden auf einander normalen Lichtröhren halbirt; die an ihm ausserhalb angebrachte Alhidade zeigt dabei auf einer Kreistheilung 45°, während eine Drehung den Winkel grösser, resp. kleiner als 45° machen muss. Ist nun die Lichtstärke der einen Flamme grösser, so wird der Schirm von ihr ab-, der andere jedoch zugedreht, und die Tangente des abgelesenen Winkels gibt damit die Lichtstärke der einen, bezogen auf die der andern; denn es ist, wenn α und β die Winkel bezeichnen, unter denen das Licht der Lichtquellen von der betr. Intensität J und J' auf den Schirm auffällt:

$$J \sin. \alpha = J' \sin. \beta \text{ oder da } \alpha + \beta = 90°,$$
$$\text{so ist } J \sin. \alpha = J' \cos. \alpha; \text{ daher: } J' = J \text{ tg. } \alpha.$$

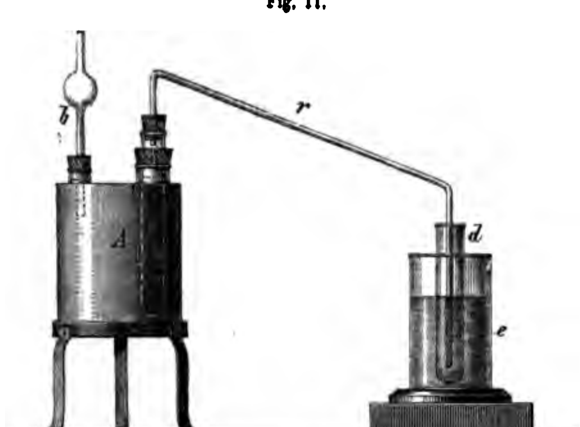
Prüfung des Petroleums. Da man aus dem spec. Gew. des Brennpetroleums, welches bei mittlerer Temperatur 0,80 bis 0,81 beträgt, dessen Güte nicht beurtheilen kann, sondern das Petroleum einer Destillation unterwerfen muss, um Anhaltspunkte zur Beurtheilung seines Werthes zu erlangen, so gibt H. Hager *) die Einrichtung eines

*) Pharm. Centralh. Jahrg. VII, p. 233.

einfachen Destillationsapparates an, mit Hülfe dessen auch Ungeübtere diese Operation leicht ausführen können.

Eine geschlossene Büchse A (Fig. 11) aus Weissblech hat zwei Tubus, einen zum Einsetzen eines Reagenscylinders von 2,5 Centim. Durchmesser, den andern zum Einsetzen eines offenen Glasrohres, welches oberhalb zu einer Kugel erweitert ist. Der Probircylinder wird bis zu einer Marke mit 100 Thln. oder 10 CC. Brennpetroleum gefüllt und in das Blechgefäss so viel einer Lösung von 1 Thl. trocknem krystallisirtem Chlorcalcium in 6 Thln. Glycerin gegeben, dass jenes ein Drittel damit angefüllt ist. Nachdem der Probircylinder durch das gebogene Rohr r mit einem kleinen graduirten Cylinder d, welcher sich in kaltem Wasser befindet, verbunden ist, erhitzt man das Blech-

Fig. 11.



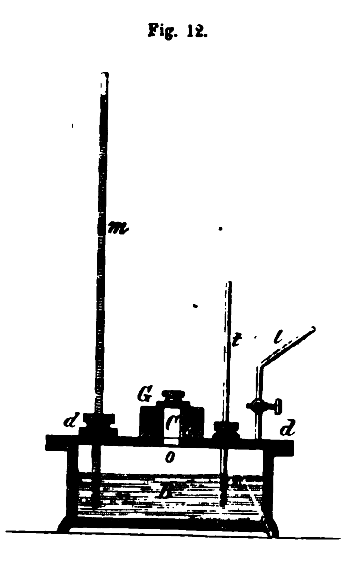
gefäss bis sich in dem Rohre b die weissen Glycerindämpfe zeigen. Bis zu diesem Punkte ist die Temperatur der Glycerinflüssigkeit bis etwa 125° C. gestiegen und es destilliren die Bestandtheile des Petroleums über, welche ihren Siedepunkt bis fast 120° haben. Bei einem guten Petroleum destillirt kaum ein Tropfen über. Die syrupdicke Lösung des Chlorcalciums in Glycerin kann in dem gut verstopften Blechgefäss aufbewahrt werden, es muss aber der inneren Bodenfläche des letzteren ein Stück Zinkblech aufgelöthet sein, damit die Löthstellen des Gefässes erhalten bleiben.

Die Prüfung des Brennpetroleums auf Verfälschung mit Destillaten aus Braunkohlen, Torf, Harz u. s. w. ergibt sich durch die auffallende Erwärmung beim Mischen mit einem gleichen Volum Schwefelsäure-

hydrat in einem trocknen, nicht zu engen Reagenscylinder. Die Erwärmung in Folge der Mischung der Säure mit gutem Brennpetroleum beträgt höchstens 5° über den Wärmegrad des letzteren, bei Gegenwart der vorhin genannten Destillate aber 20—50° und mehr. Im ersteren Falle ist sie kaum fühlbar. Hatte man im oben erwähnten Apparat aus dem Brennpetroleum ein Destillat gewonnen, so kann man dieses, sowie auch den im Cylinder des Blechgefässes gebliebenen Rückstand nach dem Erkalten bis zur mittleren Temperatur mit einem Gemisch aus gleichen Theilen rauchender und englischer Schwefelsäure prüfen *).

Zur Prüfung des Petroleums auf seinen Handelswerth haben Urbain und Salleron **) in Paris einen Apparat construirt, der auf dem für Petroleum durch directe Versuche bestätigten Princip beruht, dass die Entflammbarkeit von Flüssigkeiten, die entzündliche Dämpfe entwickeln, bei einer bestimmten Temperatur der Spannung der Dämpfe proportional ist, welche sie bei dieser Temperatur entwickeln. In Fig. 12 stellt B eine kleine Kupferbüchse dar, welche durch die gerändelte Scheibe dd hermetisch verschliessbar ist. Durch diese Scheibe geht das Thermometer t und die 30 bis 35 Cm. lange mit einer Millimeterscale versehene Manometerröhre m. In der Mitte der Scheibe befindet sich eine kreisförmige Oeffnung o, welche sowohl geschlossen werden, als auch in Communication mit der Büchse B und der in dem Gleitstück G befindlichen Kammer C gebracht werden kann, je nachdem man G auf der Scheibe etwas nach rechts oder links schiebt. Behufs der Reinigung lassen sich alle Theile leicht auseinander nehmen. Bei der Prüfung eines Petroleums verfährt man nun folgendermaassen:

Fig. 12.



*) Vergl. diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 514.
**) Les Mondes 1866, p. 127; Deutsche Industrieztg. Nr. 17, p. 164.

Der Behälter B wird mit 50 CC. Wasser beschickt und die Oeffnung o durch das Gleitstück G zunächst geschlossen. Darauf bringt man in die Kammer C einige Kubikcentimeter des Petroleums, schliesst diese Kammer luftdicht und taucht den ganzen Apparat in Wasser, um während des Versuches eine gleichmässige Temperatur zu erhalten. Ist die Temperatur constant geworden, so comprimirt man die Luft in B etwas, indem man in die mit einem kleinen Hahn versehene Röhre l bläst, bis die Flüssigkeit den Nullpunkt des Manometers einnimmt; G wird dann soweit verschoben, dass die Unterseite der Kammer C mit der Oeffnung o correspondirt, in welchem Falle dann das Oel in den Behälter B fliesst und die Kammer C durch ein dem Oel gleiches Volum Luft gefüllt wird. Durch das eingeflossene Petroleum wird der Druck in dem Behälter nicht verändert, jedoch geschieht diess durch die Tension seiner Dämpfe. Die Zunahme des Drucks kann nun durch die Manometerröhre m leicht bestimmt werden, indem man den Flüssigkeitsstand derselben, nachdem er stationär geworden ist, abliest und gleichzeitig auch die Temperatur an dem Thermometer t bestimmt.

Die Tension der Petroleumdämpfe, welche einer bestimmten Temperatur entsprechen, erhält man hiernach in Millimeter Wassersäule ausgedrückt und kann durch Vergleichung dieser Zahl mit der bekannten Spannung der Dämpfe eines Normalpetroleums bei gleicher Temperatur auf die Güte der untersuchten Qualität schliessen. Die Verf. haben zur Bestimmung der Dampfspannung zwischen den Temperaturen 0° und 36° C. ein Petroleum verwandt, welches durch Destillation von 2500 Liter Rohpetroleum gewonnen war, und welches sich frei zeigte von allen Producten, deren spec. Gewicht weniger als 0,735 und mehr als 0,820 beträgt.

Temperatur.	Dampfspannung in Millim. Wassersäule.	Temperatur.	Dampfspannung in Millim. Wassersäule.
1	34,5	10	51
2	36	11	53
3	37,5	12	55
4	39	13	57
5	41	14	59
6	43	15	61,5
7	45	16	64
8	47	17	67
9	49	18	70

Temperatur.	Dampfspannung in Millim. Wassersäule.	Temperatur.	Dampfspannung in Millim. Wassersäule.
19	73	28	110
20	76	29	116
21	79	30	122
22	82,5	31	129
23	86	32	136
24	90	33	144
25	95	34	155
26	100	35	163
27	105	36	174.

Die Dampfspannung von 64 Mm. bei 16° C. kann hiernach als die äusserste angenommen werden, welche ein käufliches Petroleum zeigen darf.

Bestimmung der Oelmengen in verschiedenen Pflanzenstoffen. Um die Menge des fetten Oels in den Samen verschiedener Pflanzen zu bestimmen, bediente sich Ed. Münch *) eines von W. Reuling in Worms angegebenen Verfahrens, welches manche Vortheile bieten soll. In einer 36 Cm. langen und 18 Mm. weiten, unten zugeblasenen Glasröhre werden 5 Grm. der zu untersuchenden Substanz mit 25 Grm. Aether gelinde erwärmt, zugestopft und 6 bis 8 Stunden unter öfterem Schütteln macerirt. Den Stand des Aethers bezeichnet man durch eine Marke, so dass man denselben wieder ersetzen kann, im Falle sich etwas verflüchtigt haben sollte. Man schüttelt um, lässt klar absitzen und verdampft 10 Grm. der klar gewordenen Lösung des fetten Oeles in Aether, im Wasserbade. Das zurückbleibende Oel wird gewogen und daraus der Procentgehalt berechnet. Nach dieser Methode hat der Verf. den Oelgehalt von: Amygdalae dulces, — amarae, Sem. Papaveris alb., Sem. Cannabis, Nuces mochatae, Sem. Cacao, Sem. Sinapis, Sem. Ricini etc. etc. bestimmt, und ist zu Resultaten gelangt, welche von denen früherer Analytiker zum Theil wesentlich abweichen.

Prüfung ätherischer Oele auf eine Verfälschung mit Terpentinöl. Julius Maier **) wendet zu diesem Zweck den Polarisationsapparat

*) N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 25, H. 1, p. 8.

**) The American Journal of Science and Arts. Vol. XXXIX. Second series Nr. 117, p. 273.

an und führt die Prüfung in ähnlicher Weise aus, wie H. Buignet, welcher vor einigen Jahren eine umfassende Arbeit über das Drehungsvermögen verschiedener Oele etc. geliefert hat *).

Der Verf. stellte sich zunächst reines Limonenöl dar und prüfte diess polarimetrisch unter Anwendung eines 200 Mm. langen Rohres. Die Drehung der Polarisationsebene betrug für den mittleren gelben Strahl + 137,296°. Das Terpentinöl hatte 0,865 spec. Gew. und bewirkte eine Drehung von — 73,135°. Eine Mischung aus gleichen Volumina dieser beiden Oele gab eine Drehung von + 30,65°, während nach der Berechnung, wie aus Folgendem ersichtlich, + 32,081° hätten erhalten werden müssen.

1/2	Vol.	Limonenöl	=	+ 68,648°
1/2	»	Terpentinöl	=	— 36,567°
1	»	Mischung	=	+ 32,081°.

Eine Mischung aus 2 Vol. Limonenöl mit einem Vol. Terpentinöl drehte die Polarisationsebene um + 65,34°, während die Berechnung + 67,152° erfordert.

Mit reinem Wachholderöl, welches der Verf. ebenfalls wie die oben genannten Oele selbst dargestellt hatte, erhielt derselbe folgende Resultate: Spec. Gew. des Wachholderöls = 0,858, Drehung = — 5,970°. Ein Gemisch gleicher Volumina dieses Oels mit dem Terpentinöle lieferte eine Drehung von — 40,84°, während die Berechnung nur — 39,553° verlangt. Maier schliesst aus diesen Versuchen, dass eine Verfälschung der ätherischen Oele mit Terpentinöl sehr gut mittelst des optischen Saccharometers bestimmt werden könne; anders verhält es sich aber, wenn das zu untersuchende Oel mit mehreren optisch wirksamen Oelen verfälscht worden ist; in diesem Falle ist die Polarisationsprobe von keinem Werth. Um nun die Quantität einer Verfälschung mit Terpentinöl zu erkennen, bestimmt man am besten den Werth der Drehkraft [∞], indem man hierbei von einem 100 Mm. langen Rohre und einem spec. Gew. des Oels = 1 ausgeht. Durch Rechnung erhält man so z. B. aus den oben erwähnten Graden der Drehung:

für Terpentinöl	[∞]	=	— 42,275°
» Limonenöl	[∞]	=	+ 80,573°
» Wachholderöl	[∞]	=	— 3,479°.

Bezeichnet man nun mit a die Drehkraft für reines Oel, mit b

*) Diese Zeitschrift Jahrg. I, p. 231.

die für Terpentinöl, mit c die der Mischung, mit m die Quantität der Mischung und mit x die Quantität des in der Mischung enthaltenen Terpentinöls, so ergibt sich letztere aus der Gleichung $x = \frac{m(a - c)}{a + b}$ *).

Maier untersuchte z. B. eine Mischung von reinem Limonenöl mit Terpentinöl, welche + 18,7° Drehung zeigte. Reines Limonenöl lieferte + 80,573° und reines Terpentinöl — 42,275° **). Die Menge der Mischung betrug 20 CC.; es waren hierin also enthalten: $\frac{20\ (80{,}573 - 18{,}70)}{80{,}573 + 42{,}275} = 10$ CC. Terpentinöl oder 50 Volumprocente.

Erkennung von Aprikosenöl im Mandelöle. Unter dem Namen Aprikosenöl kommt aus dem Süden ein fettes Oel in den Handel, welches dem sog. Süssmandelöle gleicht, und, obgleich es billiger ist als dieses, die wesentlichsten Eigenschaften desselben zeigt. J. Nicklès ***) war bei einer Streitfrage über ein Mandelöl, welches die eine der Parteien für tadellos erklärt hatte, während die Gegenpartei es für verdächtig in Betreff seiner Reinheit hielt, veranlasst, das Oel einer Prüfung zu unterziehen und empfiehlt zur Nachweisung des Aprikosenöls im Mandelöle folgendes Verfahren:

10 Grm. des zu prüfenden Oeles werden mit einer geringen Menge (etwa 1,5 Grm.) Kalkhydrat geschüttelt, im Wasserbade erhitzt und durch einen Wasserbadtrichter (oder in einem Trockenschranke) noch warm abfiltrirt. Lässt man die Flüssigkeit nun z. B. durch kaltes Wasser abkühlen, so erscheint sie bei Anwesenheit von Aprikosenöl trübe und weiss, während sie bei Abwesenheit desselben klar bleibt. Nach diesem sehr einfachen Verfahren erkennt man nach dem Verf.

---

*) Diese Gleichung ergibt sich aus Folgendem: Die Quantität des in der Mischung enthaltenen reinen Oeles ist m — x und deren Rotationskraft = a (m — x). Die Rotationskraft für Terpentinöl wird durch — bx ausgedrückt und die der ganzen Mischung durch mc. Man hat also: $(m - x)\,a - bx = mc = ma - ax - bx$; $ma - mc = ax + bx$, woraus also $x = \frac{m\,(a - c)}{a + b}$.

**) In dem Beispiel, welches der Verf. ausführlicher durch Rechnung erläutert, findet sich der Werth b für Terpentinöl durch einen Druckfehler zu 40,275° angegeben, während er 42,275° betragen muss. Buignet bestimmte diesen für die empfindliche Farbe bei 12° C. zu — 43,50°.

***) Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, T. 36, p. 88; Journ. de pharm. et de chim. T. III. Sér. 4me, p. 332.

noch einen Zusatz von 1 Proc. Aprikosenöl. Ebenso leicht lässt sich dieses auch aus seinem Verhalten zu Kupfer entdecken. Bringt man einen Tropfen von beiden Oelen auf ein Messingblech, so erscheinen diese beide nach einigen Stunden grün gefärbt; war aber das zu prüfende Oel vorher in der geeigneten Weise mit Kalkhydrat behandelt, so zeigt sich der Oeltropfen nur bei Anwesenheit von Aprikosenöl innerhalb 18 bis 24 Stunden grün gefärbt, während reines Mandelöl auf dem Messingblech unverändert bleibt.

Baumwollsamenöl in Olivenöl nachzuweisen soll nach R. Reynolds *) auf die Art gelingen, dass man letzteres mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt, wodurch reines Olivenöl zu einer harten, zerreiblichen Masse wird, während ein Gemisch beider Oele eine mehr oder weniger teigige Substanz liefert.

Zur Erkennung einer Verfälschung ätherischer Oele mit Alkohol empfiehlt Puscher **) das Fuchsin. Da letzteres in Alkohol mit carminrother Farbe sehr leicht löslich, in ätherischen Oelen aber unlöslich ist, so soll schon die Beimischung von 1 Proc. Alkohol nachweisbar sein.

Erkennung des Paraffins im Wachse. Liès-Bodart ***) empfiehlt zu dem Ende 5 Grm. des zu prüfenden Wachses in 50 CC. Amylalkohol unter Erhitzung auf 100° C. im Wasserbade aufzulösen, dann 100 CC. rauchende Schwefelsäure, mit ihrem halben Volumen Wasser versetzt, auf 100° C. zu erhitzen und der alkoholischen Lösung hinzuzufügen. Mit dem Erhitzen fährt man jetzt noch so lange fort bis sich keine Blasen mehr bilden und lässt dann erkalten. Man hat nun einen Kuchen, der bei Anwesenheit von Paraffin ausser diesem noch Melisin (Melylalkohol), sowie cerotinsaures und palmitinsaures Amyloxyd enthält. Der Kuchen wird darauf im Wasserbade mit 50 CC. engl. Schwefelsäure und 25 CC. Nordhäuser Vitriolöl bei 100° C. einige Zeit erhitzt. Die Zersetzung, welche ruhig verläuft, ist in etwa zwei Stunden beendigt; indessen behandelt man im Allgemeinen den Kuchen so lange bis sich durchaus, auch bei dem Umrühren mit einem Glasstabe, keine Blasen mehr entwickeln, denn es soll ausser dem Paraffin Alles ver-

---

*) Deutsche Industriezeitung 1866, Nr. 32, p. 318.
**) Ebendaselbst 1866, p. 68.
***) Compt. rend. T. 62, p. 749; Journ. de chim. méd. T. II. Sér. 5me, p. 297.

kohlt werden. Der schwarze Kuchen wird nach dem Erkalten ausgepresst und bei 100° C. in 50 CC. Amylalkohol aufgelöst. Den hierbei bleibenden Rückstand bringt man auf ein Filter, (welches in einem durch heisses Wasser erwärmten Trichter liegt), giesst 50 CC. Amylalkohol hinzu und wascht dann noch mit der gleichen Menge dieser Flüssigkeit aus. Das Filtrat (150 CC.) wird nun auf 100° C. erhitzt, und durch Zusatz von 70 CC. englischer Schwefelsäure der vorhandene Amylalkohol in Sulfamylsäure übergeführt. In dieser Säure ist, wie der Verfasser bemerkt, nach einer Angabe von Roard das Paraffin unlöslich. Das bei dem Erkalten sich abscheidende unreine Paraffin kann dann nach dem Roard'schen Verfahren (?) weiter gereinigt werden. Ist die Verkohlung des Wachses gut ausgeführt worden, so kann man, nachdem das ausgeschiedene Paraffin zweimal gereinigt worden ist, aus dem Gewichte des zuletzt erhaltenen Kuchens die Menge des im Wachse vorhanden gewesenen Paraffins berechnen.

Der Verfasser bemerkt noch, dass bei diesem Verfahren das Paraffin nicht angegriffen werde, während diess bei der Methode von Landolt *), wobei nur rauchende Schwefelsäure Anwendung findet, in merklichem Grade stattfinde.

Prüfung der Benzoësäure des Handels auf Zimmtsäure. Durch Kolbe's und Lautemann's Auffindung der Zimmtsäure in mehreren Sorten Benzoë veranlasst, prüfte Arthur Böttcher **) eine auf nassem Wege dargestellte Benzoësäure in der Art auf Zimmtsäure, dass er die wässerige Lösung der Benzoësäure mit einer solchen von übermangansaurem Kali vermischte; es trat hierbei sofort der charakteristische Bittermandelölgeruch auf. Statt des übermangansauren Kalis kann man sich auch eines anderen Oxydationsmittels, z. B. der Mischung von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure (oder auch wohl der verdünnten Salpetersäure oder des Bleihyperoxydes, bei dessen Anwendung man die fragliche Säure mit Wasser zu kochen hätte, B.) bedienen.

Prüfung des Chloroforms auf Alkohol- und Aether-Gehalt. Ein einfaches Mittel, um Chloroform auf eine Beimischung von Alkohol

*) Diese Zeitschr. Bd. I, p. 116.

**) Pharm. Zeitschr. f. Russland. Jahrg. IV, H. 9, p. 357

zu prüfen, besteht nach F. J. Otto *) darin, dass man zu dem fraglichen Chloroform ein Stück Chlorcalcium gibt, um das Wasser zu entfernen und dann Jod hinzusetzt. War das Chloroform frei von Alkohol, so erscheint es roth gefärbt, andernfalls aber braun.

Bei Anstellung dieser Reaction fand ich, dass dieselbe ebenso elegant wie sicher ist, und dass man in mit Alkohol versetztem durch Jod orangeroth bis braun gefärbtem Chloroform, die schöne durch Jod rothviolett erscheinende Farbe des reinen Chloroforms hervorrufen kann. wenn man die Flüssigkeit durch Zusatz von etwas Natronlauge zuerst entfärbt und dann mit verdünnter Schwefelsäure schwach ansäuert und schüttelt. Die bräunlichrothe Farbe wird ebenso rasch auch wieder in die rothviolette übergeführt, wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Natron, schwefelsaurem Kali, schwefelsaurer Magnesia oder überhaupt die Lösung eines schwefelsauren Salzes hinzugibt und umschüttelt. Andere Salze, wie z. B. phosphorsaures Natron, oxalsaures Ammoniak u. s. w. stellen die rothviolette Farbe nicht wieder her.

Um Chloroform auf geringe Mengen von Alkohol zu prüfen, empfehle ich folgendes Verfahren. Man gibt 2 – 3 CC. des zu prüfenden Chloroforms in ein Probierglas und lässt dann ein kleines, etwa liniengrosses Kryställchen von Fuchsin einfallen und schüttelt etwas um. Das Kryställchen schwimmt auf der Oberfläche des Chloroforms umher und erscheint bei auffallendem Lichte an einzelnen Kanten und Flächen schön blau. Ist das Chloroform nun im Geringsten alkoholhaltig, so erscheint die Flüssigkeit, je nach der Menge des vorhandenen Alkohols tief rosaroth bis carminroth gefärbt, ist das Chloroform aber chemisch rein, so erscheint es durch Fuchsin nur ganz blass roth, etwa wie eine mässig concentrirte Auflösung von Manganchlorür.

Gibt man zu solchem blass roth gefärbten Chloroform, (in dem das Fuchsinkryställchen noch schwimmt), einen Tropfen Alkohol und schüttelt, so hängen sich intensiv roth gefärbte Tröpfchen an die Wandungen des Glases an, und lösen sich erst bei einem grösseren Zusatze von Alkohol zu einer carminroth gefärbten Flüssigkeit. Aether bringt diese Erscheinungen nicht hervor, es entsteht keine carminrothe Färbung, sondern nur eine blass rosenrothe. Da Aether ebenso gut wie Alkohol die von Otto angegebene Reaction zeigt, die von mir empfohlene aber nur mit Alkohol eintritt, so kann, wenn man beide

---

*) Dessen ausführl. Lehrb. d. Chemie Bd. II. Abth. I, 4. Aufl., pag. 770, Anmerkung.

combinirt, sowohl Aether wie Alkohol im Chloroform auf höchst einfache Weise nachgewiesen werden. Bemerken will ich schliesslich noch, dass Holzgeist sich bei beiden Reactionen dem Alkohol gleich verhält. Will man daher, nachdem das Chloroform durch Jodzusatz braunroth erscheint oder sich nach Fuchsinzusatz die angegebenen Erscheinungen einstellen, wissen, ob das Chloroform Aethylalkohol oder Methylalkohol enthält, so muss man zur Feststellung andere Wege einschlagen. In diesem Falle dürfte es zweckmässig sein, das Chloroform mit concentrirter Schwefelsäure und Chromsäure zu destilliren und das Destillat auf Essigsäure zu prüfen, nachdem daraus die Ameisensäure vorher durch Erhitzen mit einem Ueberschusse von Silberoxyd entfernt worden ist. — Bn.

Bestimmung des Amygdalins in den bitteren Mandeln. Zur Bestimmung des Amygdalingehaltes der bitteren Mandeln hat Rieckher *) eine Reihe von Versuchen angestellt. Nachdem der Verfasser durch Behandlung der vorher durch Extraction mit Aether vom fetten Oel befreiten bittern Mandeln mit siedendem absolutem Alkohol keine befriedigenden Resultate erhielt, wandte sich derselbe einer Methode zu, welche auf die Einwirkung ätzender Alkalien auf Amygdalin, wobei Ammoniak entwickelt wird, basirt ist. Zunächst wurde reines krystallisirtes Amygdalin der Prüfung unterzogen, um festzustellen, ob durch die Bestimmung des durch Kochen mit Kalilauge aus Amygdalin gebildeten Ammoniaks jenes hieraus rückwärts berechnet werden könne. Nach vier angestellten Versuchen, wobei das erhaltene Ammoniak, sowohl in Form von Platinsalmiak gewogen, als auch aus dem durch Glühen desselben erhaltenen Platin die Menge des Ammoniaks berechnet wurde, ergab es sich, dass der gesammte Stickstoff des Amygdalins auf angegebene Weise als Ammoniak ausgetrieben wird, und somit eine quantitative Bestimmung des Amygdalins möglich ist. Der Verfasser versuchte nun Bittermandelkleie direct mit Kalilauge zu behandeln, erhielt aber hierbei ein ganz ungünstiges Resultat. Der Rückstand vom fetten Oele verursachte beim Kochen ein solches Schäumen, dass eine vollständige Zersetzung ohne Uebersteigen der Masse, selbst in einer sechsmal grösseren Retorte nicht erzielt werden konnte. Kali wie Natron, stärkere wie schwächere Laugen zeigten keinen Unterschied, wesshalb dieser Weg verlassen

*) Neues Jahrb. für Pharm. B. 24, pag. 65—82.

wurde. Als der Verfasser Kalkhydrat an Stelle der Kalilauge in Anwendung brachte, erhielt er bei mehreren Versuchen immer ein Platindoppelsalz, welches kein reiner Platinsalmiak war, sondern von einer stickstoffhaltigen Base herrühren musste, deren Atomgewicht grösser ist, als das des Ammoniaks. Um die Natur dieses fremden Körpers näher kennen zu lernen, wurde eine grössere Menge süsser Mandelkleie mit Kalkhydrat und Wasser destillirt, das Destillationsproduct in Salzsäure aufgefangen und im Wasserbad vollständig eingetrocknet. Der Salzrückstand wurde nach scharfem Trocknen mit Alkohol von 97 Proc. behandelt. Im Rückstande blieb hierbei Salmiak und die Lösung gab mit Platinchlorid einen hellgelben, scheinbar nur wenig krystallinischen Niederschlag.

1,505 Grm. der bei 100° C. getrockneten Platinverbindung hinterliessen nach dem Glühen 0,663 Grm. Platin = 44,053 Proc. Platin. Reiner Platinsalmiak hinterlässt beim Glühen 44,307 Platin; der Verfasser schliesst hieraus, dass die Lösung einen Körper von höherem Atomgewichte als das Ammoniak enthielt.

Während das Amygdalin durch Behandlung mit Alkalien und alkalischen Erden seinen Gehalt an Stickstoff in Form von Ammoniak abgibt, letzteres durch Salzsäure vollständig absorbirt und durch Platinchlorid bestimmt werden kann, scheint das Emulsin, welches in süssen wie in bitteren Mandeln enthalten ist, ebenfalls eine Veränderung durch dieselben Agentien zu erleiden. Ob eine stickstoffhaltige Base und Ammoniak oder eine leicht zersetzbare organische Base und Ammoniak sich bilden, soll weiteren Versuchen des Verfassers vorbehalten bleiben.

Da es sich aus den Untersuchungen von Liebig und Wöhler über das Amygdalin unter Anderem ergeben hat, dass beim Kochen desselben mit Barytwasser Amygdalinsäure und Ammoniak gebildet werden:

$$\underset{\text{(Amygdalin)}}{Є_{20}H_{27}NΘ_{11}} + H_2Θ - NH_3 = \underset{\text{(Amygdalinsäure)}}{Є_{20}H_{26}Θ_{12}},$$

so versuchte der Verfasser durch Bestimmung des Baryumoxydes in dem aus Amygdalin erhaltenen amygdalinsauren Baryt dasselbe zu berechnen und so indirect zu bestimmen. Es wurde hierbei der nach dem Kochen von Barytwasser und Amygdalin erhaltene Rückstand mit heissem Wasser verdünnt, und durch einen Strom von Kohlensäure der überschüssige Baryt gefällt; darauf nach dem Filtriren die neutral reagirende Flüssigkeit durch Schwefelsäure zersetzt, der ausgewaschene

und geglühte schwefelsaure Baryt mit etwas Salzsäure und heissem Wasser behandelt, getrocknet, geglüht und gewogen.

Die Bestimmungen des amygdalinsauren Baryts als schwefelsauren Baryt sind im Allgemeinen viel zu hoch ausgefallen und glaubt der Verfasser den Fehler in der Manipulation suchen zu müssen. Leitet man nämlich in eine stark alkalische Barythydratlösung nach geeigneter Verdünnung mit Wasser Kohlensäure ein, so erhält man nach einiger Zeit eine neutral reagirende Flüssigkeit. Dieselbe enthält nicht unbeträchtliche Mengen von Baryt in Form von Bicarbonat gelöst, woher der bedeutende Ueberschuss an schwefelsaurem Baryt sich erklärt, wenn die Lösung durch Schwefelsäure gefällt wird. Es wurde versucht, die mit Kohlensäure behandelte Barytlösung im Wasserbade zur Trockne zu verdampfen, den amygdalinsauren Baryt in Wasser zu lösen und das Filtrat durch Schwefelsäure zu fällen. Auch in Bezug auf die Behandlung der Mandelkleie wurde bei Gegenwart anderer stickstoffhaltiger Körper ausser dem Amygdalin die unmittelbare Einwirkung des Barythydrates vermieden und einige Versuche angestellt, die Mandelkleie mit heissem absolutem Alkohol zu behandeln, um so zu dem gewünschten Resultate zu gelangen.

Obwohl die verschiedenen Versuche zum Theil übereinstimmten, so wandte sich der Verfasser noch einem anderen Verfahren zu, wonach aus der Bittermandelkleie durch Eintragen in kochendes Wasser in Folge der Gerinnung des Emulsins eine wässerige Lösung des Amygdalins erhalten werden kann. Trägt man feingepulverte Bittermandelkleie in kochendes Wasser ein und lässt einige Minuten kochen, so resultirt eine Flüssigkeit, die sich leicht coliren, nicht aber filtriren lässt. Zusatz von Alkohol hebt die milchige Beschaffenheit der Flüssigkeit nicht auf, Essigsäure erzeugt einen nicht bedeutenden, jedoch voluminösen Niederschlag, der sich in der Ruhe absetzt. Es restirt eine molkenartige Flüssigkeit, welche sich filtriren lässt; der auf dem Filter bleibende Rückstand lässt sich mit Wasser auswaschen.

Behandelt man die feingepulverte Kleie zur Entfernung des fetten Oeles mit Erdöläther und trägt die getrocknete Masse in kochendes Wasser, so erhält man durch Coliren eine milchige Flüssigkeit, die sich weder filtriren lässt, noch auf Zusatz von Essigsäure sich hell absetzt.

Da mit der wässrigen filtrirten Auflösung des Amygdalins die früher erwähnte Behandlung mit Barythydrat erfolgen sollte, so wurde zur Fällung statt Essigsäure Schwefelsäure (20 Tropfen der verdünnten Säure) angewandt, um so allen Baryt wieder zu entfernen.

Von den verschiedenen Versuchen führe ich als Beispiel folgenden an:

25 Unzen bittere Mandeln gaben beim Auspressen 9 3/4 Unzen fettes Oel; der rückständige Kuchen wog 14 3/4 Unzen. 32,5 Grm. dieser Bittermandelkleie gaben mit Barythydrat behandelt und durch Platinchlorid gefällt 1,33 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 2,726 Grm. Amygdalin. Der Verfasser bemerkt, dass der Erforschung noch übrig bleibt, ob wirklich die Bestimmung des amygdalinsauren Baryts in Form von schwefelsaurem nicht Zahlen gibt, welche der aus dem Platinsalmiak berechneten Menge Amygdalin hinlänglich nahe kommen. Bei den Versuchen des Verfassers wurden aus den Barytbestimmungen Amygdalinmengen gefunden, welche bald zu viel, bald zu wenig, ja oft kaum die Hälfte der aus dem Platinsalmiak berechneten Quantität ergaben. Der Verf. gedenkt die Versuche über die Amygdalinbestimmung weiter fortzusetzen.

Untersuchung der Chinarinden auf Alkaloïde. Im vorigen Jahrgang dieser Zeitschrift Seite 259 habe ich auf die Versuche von Deane und Brady bezüglich der Prüfung der verschiedenen Opiumarten und deren Präparate durch das Mikroscop aufmerksam gemacht, und verweise nun was die Untersuchung der Chinarinden durch dieses Instrument anbelangt auf die Versuche J. E. Howard's.*) Nach dem Verfasser finden sich Alkaloïdkrystalle in der rothen Rinde und erläutert derselbe seine Besprechungen durch verschiedene Abbildungen.

Ueber die verschiedenen Methoden der Bestimmung des Morphins im Opium hat C. Schacht**) eine Zusammenstellung geliefert und auch einzelne Methoden näher geprüft. Unter der grossen Anzahl der für die Bestimmung des Morphins im Opium vorgeschlagenen und empfohlenen Methoden hebt der Verfasser folgende hervor:

Die Methoden von Couërbe, Dublanc, Duflos, Thiboumery, Mohr, Merck (Liebig's Handb. der Chemie, Abth. II, S. 1189), A. Guillermond (Pharmac. Centralbl. 1849, S. 720), Gregory (Preuss. Pharmacopoe, Ed. VI), Reveil (Journ. de Pharm. et de Chim. B. 38. S. 101), Guibourt (ebendaselbst, B. 41, S. 5, 97 und 177, diese Zeitschrift B. 1, S. 381), H. Hager (Pharm. Centralh. Jahrg. V. No. 24, 27, 33, diese Zeitschrift B. 4, S. 204),

*) Neues Jahrb. f. Pharm. B. 24, pag. 82.

**) Archiv d. Pharm. Bd. 125, p. 50—72.

J. Schacht (Archiv d. Pharm. B. 164, S. 118, d. Zeitschr. B. 2, S. 229), Kieffer (Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 103, S. 271). Da die Mittheilungen des Verfassers hier nicht im Auszug wiedergegeben werden können, so soll nur kurz angeführt sein, dass Schacht auf Grund seiner Erfahrungen vorschlägt bei der Untersuchung des Smyrnaer Opiums entweder die Methode J. Schacht's oder Hager's anzuwenden, bei der des Constantinopolitanischen die modificirt Schacht'sche oder Hager'sche und endlich bei der Untersuchung des persischen Opiums nur die Methode von Schacht. Bezüglich der Kieffer'schen Methode ist der Verfasser zu keinen befriedigenden Resultaten gelangt.

Bestimmung des Strychnins und Brucins in den dieselben führenden Droguen und Präparaten. Vergl. den Bericht: „Chemische Analyse organischer Körper," S. 221.

Bestimmung des Santonins in den Santonintabletten. Nach Rieckher*) lässt sich hierzu mit Vortheil das Chloroform verwenden, welches das Santonin vollständig löst, auf Zucker aber nicht lösend einwirkt. Die Extraction vollbringt man auf folgende Weise. In eine etwa 2 Fuss lange, 60 CC. fassende und vollkommen trockene Glasröhre schiebt man einen Baumwollenpfropf, schüttet darauf eine abgewogene Menge des getrockneten Tablettenpulvers und setzt dann auf das fest aufliegende Pulver wieder einen Baumwollenpfropf. Die so vorbereitete Röhre wird durch einen durchbohrten Kork in einem vorher bei 100° ausgetrockneten und gewogenen Kölbchen befestigt, und nun Chloroform aufgegossen. Für 1 bis 2 Tabletten gebraucht man etwa eine Unze Chloroform. Nachdem alle Flüssigkeit abgelaufen, giesst man 10 — 12 Tropfen Chloroform auf, nimmt das Glas mit dem abgelaufenen Chloroform weg, fängt die nun herabrinnenden Tropfen in einem Uhrglase auf und lässt in gelinder Wärme verdampfen; bleibt kein Rückstand, so war die Masse vollständig von Santonin befreit. Aus dem die Chloroformlösung enthaltenden Kölbchen wird dann unter Anwendung eines Kühlapparates das Chloroform abdestillirt, und das Kölbchen mit dem Rückstande nach dem Trocknen gewogen.

---

*) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. 25, p. 265.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber Verbreitung des Kupfers im Thierreiche. Ulex *) hat in Folge des plötzlichen Todes mehrerer Raubthiere im zoologischen Garten zu Hamburg umfassende Untersuchungen über das normale Vorkommen von Kupfer im Pflanzen- und Thierreich nach der folgenden Methode angestellt: Vom Muskelfleisch oder anderen weichen Theilen der Wirbelthiere wurden 50—100 Grm., von getrockneten wirbellosen Thieren 1—15 Grm. genommen. Die grob zerkleinerten Theile wurden in einer Platinschale über einem Bunsen'schen Gasbrenner verkohlt. Die Verbrennung der Kohle zu Asche ist schwierig und zeitraubend, aber unerlässlich, wenn man das Kupfer mit Sicherheit auffinden will. So lange nämlich noch unverbrannte Kohle vorhanden ist, schliesst diese nicht nur das vorhandene Kupfer, sondern selbst das Eisen ein, so dass diese Metalle sich der Einwirkung der Salzsäure z. B. grösstentheils entziehen. Man kann jedoch das Verbrennen der Kohle durch Ausziehen derselben mit kochendem Wasser befördern und da dieser Auszug nach Ulex kein Kupfer enthält, so braucht man ihn nicht weiter zu berücksichtigen. Das Filter mit der Kohle wird getrocknet, letztere vom Filter getrennt und völlig eingeäschert. In der Asche findet sich das Kupfer als Oxyd, man befeuchtet sie mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure, erwärmt gelinde, setzt etwas Wasser hinzu, filtrirt und wäscht aus. Die vollkommen wasserhelle Flüssigkeit wird darauf mit 20—30 CC. Schwefelwasserstoffwasser versetzt; wird sie jetzt auch nur gelblich oder bräunlich, so kann man sicher sein, Kupfer vor sich zu haben, oft aber wird sie schwarzbraun und selbst braunschwarz. Man lässt die Mischung an einem warmen Orte einige Stunden stehen, worauf ein brauner oder schwarzer Absatz sich bildet, den man abfiltrirt und auswäscht. Das sehr kleine Filterchen wird mit dem Niederschlag getrocknet und verbrannt, die Asche mit einem Tropfen Salzsäure erwärmt, gibt jetzt mit Ammon versetzt eine blaue Lösung. Ueberzeugender jedoch ist es, die Asche des Filters mit etwas Soda zu vermengen und auf Kohle mittelst der in-

*) Journ. f. prakt. Chem Bd. 95. p. 367.

neren Löthrohrflamme zu reduciren, die geglühte Masse mit den umgebenden Kohlentheilchen in einem Achatmörser mit Wasser zu verreiben und die Kohlentheilchen abzuschlämmen, worauf rothe Kupferflitterchen zurückbleiben. Nur selten erhält man statt der rothen, metallglänzende graue oder gelblich-grüne Flitterchen, in diesem Falle wurde mit dem Kupfer Blei gefällt und reducirt, wodurch die rothe Farbe des Kupfers verdeckt wird. — Aus einem Eigelb, aus 2—3 Grm. Badeschwamm wird man nach obigem Verfahren Kupferflitterchen erhalten. — Zur quantitativen Bestimmung wurde bei den sehr geringen Mengen von Kupfer die colorimetrische Methode benutzt, wobei eine ammoniakalische Lösnng von 0,01 Grm. Kupfer in 100 CC. als Vergleichsflüssigkeit diente. Hiernach fand sich in 1 Grm. Asche 0,0001 bis 0,02 Grm. Kupfer. Ulex fand nun nach der beschriebenen Methode das Kupfer in 300 CC. Urin eines gesunden Menschen; in 90 Grm. frischen Fäces eines Menschen; in 50 Grm. Rippenfleisch einer am Schlage gestorbenen Frau; in allen Fällen neben Blei. Im Magen und den Gedärmen vom Luchs, Nasenbären, Schakal etc.; im Muskelfleisch vom Pferd und Rind, im Liebig'schen Fleischextract und im ausgekochten Rindfleisch. Ferner wurden Vögel, Amphibien, Fische, Crustaceen, Insecten, Arachniden, Annulaten, Mollusken, Echinodermata, Entozoen und Zoophyten untersucht und überall Kupfer gefunden.

Ulex fand das Kupfer ferner in der Asche von 10 Grm. schwedischem Filtrirpapier mit dem Wasserzeichen J. Whatman und ebenso in der Holzkohle.

Zu interessanten Resultaten gelangte H. Lossen *) bei der Wiederholung der Ulex'schen Versuche. 125 Grm. Ochsenfleisch wurden in einer Platinschale auf einem Gestelle von Messing über einem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner vollständig eingeäschert; die Asche mit 2 Tropfen Salzsäure befeuchtet, erwärmt, mit Wasser übergossen, filtrirt und das Filtrat auf die von Ulex angegebene Weise mit günstigem Resultat auf Kupfer geprüft. Bei einem zweiten Versuch wurden die 125 Grm. Ochsenfleisch ebenso behandelt, nur mit dem Unterschied, dass sich Lossen statt eines messingenen Bunsen'schen Brenners, eines gläsernen und statt eines Gestelles von Messing, eines eisernen bediente. Die empfindlichsten Reagentien zeigten in einer so dargestellten Asche kein Kupfer an. Hiernach muss man also an-

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 96, p. 460; Bd. 97, p 512.

nehmen, dass bei dem ersten Versuch durch die Flamme des gewöhnlichen Bunsen'schen Brenners und durch Anwendung eines Gestelles von Messing, Kupfer in die Asche gekommen ist. Da Ulex sich nun ebenfalls eines gewöhnlichen Bunsen'schen Brenners zur Darstellung bediente, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass das von ihm überall gefundene Kupfer auf ähnliche Weise in die Asche gelangt ist. Lossen machte ferner Versuche mit Eigelb und fand auch hier Kupfer, sobald Apparate von Messing benutzt wurden, dagegen wurde das Kupfer vergeblich gesucht, sobald die in Gebrauch kommenden Gegenstände von Glas waren. Um das Resultat noch deutlicher in's Auge springen zu lassen, wurde reine Soda mittelst eines Messinglöthrohrs und Messingbrenners anhaltend auf Kohle in der inneren Flamme geglüht und beim nachherigen Zerreiben und Schlämmen der geschmolzenen Masse in der That die von Ulex beschriebenen Kupferflimmer deutlich wahrgenommen. Negativ fiel auch hier das Resultat bei Anwendung eines gläsernen Löthrohrs und gläsernen Brenners aus. Aus diesen Versuchen geht demnach deutlich hervor, dass bei der Untersuchung organischer Stoffe auf Kupfer kupferne oder Kupfer enthaltende Apparate nothwendig vermieden werden müssen, und dass ferner die von Ulex angenommene weite Verbreitung des Kupfers in allen Naturreichen noch nicht über jedem Zweifel da steht.

Protagon im Blute. L. Hermann *) hat das Protagon auch im Blute nachgewiesen. Zu diesem Zweck wird defibrinirtes Blut oder auch zerkleinerter Blutkuchen mit so viel Aether übergossen, dass nach kräftigem Durchschütteln sich an der Oberfläche eine Aetherschicht absetzt. Unter häufigem Umschütteln lässt man darauf das Gefäss 24 Stunden in einem grossen mit erwärmtem Wasser gefüllten Behälter stehen und wiederholt darauf dieselbe Behandlung mit neuen Aethermengen. Nach dem langsamen Verdunsten des Aethers blieb ein bedeutender, ganz krystallinischer Rückstand, den Hermann mit Wasser zum Aufquellen brachte und nach dem Abgiessen des Wassers, durch Behandlung mit kaltem Aether vom Cholesterin befreite. Der so erhaltene Rückstand zeigte alle Eigenschaften des reinen Pratagons, welches überwiegend, wenn nicht ausschliesslich in den rothen Blutkörperchen enthalten zu sein scheint. Es ist nach Hermann wahrscheinlich, dass aus dem Protagon Cholalsäure entsteht.

---

*) Du Bois-Reichert's Archiv 1866. 36; Zeitschr. f. Chem. 9 250.

Verhalten der Blutkörperchen zu Cyanin. Schönbein *) hat schon früher angegeben, dass Wasserstoffhyperoxyd ohne Wirkung auf Cyanin ist. Setzt man aber zu HO_2haltigem, durch eine alkoholische Cyaninlösung gebläutem Wasser, wenig einer Lösung von eingetrocknetem, defibrinirtem Blut, so entbläut sich die Lösung bald, ohne dass die blaue Färbung der Flüssigkeit wieder hergestellt werden kann. Frisches, defibrinirtes Blut wirkt zwar auch entbläuend, aber viel langsamer als die Lösung des eingetrockneten.

Anwendung einer Lösung von Wismuthoxyd zur Erkennung des Zuckers im Urin. Zur Prüfung des Harns auf Zucker schlagen Francqui und Van de Vyvere **) eine alkalische Lösung von Wismuthoxyd vor, wodurch die Probe sicherer und augenfälliger werden soll. Zur Darstellung der Probeflüssigkeit fällt man eine salpetersaure Wismuthlösung mit einem grossen Ueberschuss von Kali, erwärmt gelinde und setzt tropfenweise eine Weinsteinsäurelösung hinzu. Der entstandene Niederschlag löst sich vollständig auf, noch ehe die alkalische Reaction wieder verschwunden ist. Setzt man einige Tropfen dieser alkalischen Wismuthlösung zu diabetischem Harn und erhitzt zum Kochen, so tritt alsbald Verdunkelung ein und das Wismuth schlägt sich metallisch als ein schwarzes krystallinisches Pulver auf die Wand des Glases nieder. Harnstoff, Harnsäure etc. zersetzen das Reagens nicht. Albumin bewirkt zwar eine schwache bräunliche Trübung, lässt sich aber vor Anstellung der Reaction auf Zucker leicht durch Erhitzen und Filtriren beseitigen. Schwefelwasserstoffhaltiger Harn, der sich natürlich mit dem Reagens schwärzt, ist leicht daran zu erkennen, dass er auch ein mit Bleiessig getränktes Papier in kürzester Zeit schwärzt.

Zur Blutanalyse. Bei den Versuchen über die Krystallisation des Blutes, namentlich für diejenigen Blutarten, welche langsam krystallisiren, war bisher die immer schnell eintretende Fäulniss eine Hauptschwierigkeit. Zawarykin ***) hat nun in der Vermischung des Blutes mit Aether ein Mittel gefunden, wodurch das Blut nicht wesentlich verändert, die Krystallisationsfähigkeit nicht gestört, die Fäulniss aber vollständig verhindert wird. Verf. benutzte zu seinen Versuchen Pferde-

*) Zeitschrift f. Biologie 2. 1; Zeitschrift f. Chem. Bd. 9, p. 251.

**) Journ. de Méd. de Bruxelles 1865, p. 359.

***) Sitzungsbericht d. Wien. Akad. Bd. 51, p. 151.

blut. Nachdem das Serum des defibrinirten Blutes von den sich absetzenden Blutkörperchen möglichst getrennt war, liess man die letzteren nach der bekannten Methode von Rollet mehrere Male frieren. Nach dem letzten Aufthauen wurde das Blut mit so viel Aether versetzt, dass eine Aetherschicht darüber stehen blieb. Zur Zeit dieser Mittheilung hatte der Verf. eine Quantität Blut bereits 4 Wochen unter einer Schicht Aether bei Zimmertemperatur stehen, welche durchaus keinen faulen Geruch angenommen hatte und die ursprüngliche Farbe besass. Ein Tropfen davon unter das Mikroscop gebracht bestand aus zahllosen Blutkrystallen. Diese Eigenschaft des Aethers erlaubt Versuche anzustellen, die früher fast unausführbar waren, z. B. die dialytischen Eigenschaften des Hämatokrystallins zu untersuchen, wozu man das Blut und ebenso das Wasser, in welches es dialytisch übergehen soll, mit Aether bedeckt.

Ueber die Anwendung des Chloroforms zur Entdeckung von Galle im Urin. Nach Cunisset *) soll man 40 — 50 CC. des fraglichen Urins mit 5 — 6 CC. Chloroform schütteln und die Mischung zur Abscheidung des Chloroforms darauf der Ruhe überlassen. War der Urin gallehaltig, so erscheint die Chloroformschicht gelb gefärbt. Diese Methode ist jedoch nichts weniger wie neu, sie wurde bereits vor Jahren von Valentiner (s. dessen Chemische Diagnostik 2. Aufl., p. 188) vorgeschlagen.

Ueber quantitative Zuckerbestimmung im Urin. C. Bergeron **) schlägt hierzu folgende Methode vor: In zwei in einer Quecksilberwanne stehende graduirte Röhren von gleichem Volum bringt man und zwar in die eine 2 CC. einer Traubenzuckerlösung von bekanntem Gehalt und in die andere ein gleiches Volum des zu untersuchenden Urins. Dem Inhalt jeder Röhre setzt man darauf etwas Hefe zu und lässt gähren Ist die Gährung beendet, so notirt man die in den beiden Cylindern enthaltene Gasmenge und findet durch eine einfache Proportion die in dem Harn enthalten gewesene Zuckermenge. Nehmen wir z. B. an, dass die erste, 0,05 Grm. Traubenzucker enthaltende Röhre 24 Raumtheile und die zweite, mit Harn beschickte, 16 Raumtheile Gas zeige, so folgt (24 : 16 = 0,05 : x), dass die 2 CC. Harn 0,033 Grm. Traubenzucker enthielten. Auf grosse Genauigkeit kann die Methode wohl keinen Anspruch machen.

---

*) Journ. de pharm. III. p. 50.

**) Neues Repertor. f. Pharm. Bd. 15, p. 82.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber das Auffinden von Strychnin im thierischen Körper. Strychnin ist bekanntlich eine Substanz, die Eigenschaften besitzt, an denen sie noch in hochgradiger Verdünnung leicht erkannt werden kann. Unter diesen hebt Cloetta *) besonders hervor: 1) seine intensive Bitterkeit; 2) das Vermögen, wenn es in reiner concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit stark oxydirenden Substanzen, namentlich doppelt-chromsaurem Kali zusammengebracht wird, eine schöne violette Farbe zu erzeugen; 3) die Eigenschaft, mit Chromsäure eine in Wasser fast unlösliche Verbindung zu geben. Der bittere Geschmack ist selbst in hochgradiger Verdünnung noch zu erkennen. Bringt man 1 CC. einer Lösung von 1 Gran Strychnin in 17000 CC. Wasser auf die Zunge, so erkennt ein Unbefangener noch den bitteren Geschmack, bei stärkerer Verdünnung verliert sich derselbe. Durch die Reaction mit Schwefelsäure und doppelt-chromsaurem Kali lässt sich nach Cloetta höchstens $^1/_{7000}$ Gran erkennen. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: Von einer Lösung eines Grans reinen Strychnins in einer bestimmten Zahl von CC. destillirten Wassers wurde 1 CC. auf eine Uhrschale gebracht und der Verdunstung überlassen. Der Rückstand wurde in reiner concentrirter Schwefelsäure gelöst und in die Lösung ein kleiner reiner Krystall von Kalibichromat gegeben. Bei $^1/_{7000}$ Gran ist die violette Färbung schon sehr blass und darüber hinaus nicht mehr sicher als solche erkennbar. Sobald irgend welche andere Beimengungen vorhanden sind, sinkt die Grenze der Empfindlichkeit noch weit unter die angegebene Zahl. Die Chromsäure fällt endlich aus neutralen oder sauren Lösungen das Strychnin in nadelförmigen oder bei langsamer Ausscheidung in würfelförmigen gelben Krystallen. Diese Verbindung ist in Wasser so schwer löslich, dass nach Zusatz einer genügenden Menge von chromsaurem Kali zu einer Strychninlösung die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit kaum bitter schmeckt. Aus 1 CC. einer Strychninlösung, die $^1/_{800}$ Gran reines Strychnin enthält, fällt 1 Tropfen einer Lösung von Kalibichro-

*) Archiv f. pathol. Anat. etc. Bd. 35, p. 369

mat nach längerer Zeit deutlich die angegebenen krystallinischen Ausscheidungen. Bringt man einen solchen noch so kleinen Krystall mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung, so resultirt sogleich die charakteristische Färbung.

Zur Abscheidung des Strychnins benutzte Cloetta die folgende Methode: Die Flüssigkeiten (Blut, Gewebsauszüge, Harn) wurden, sofern sie noch eiweissartige Substanzen enthielten, durch Erhitzen von denselben befreit, dann durch Bleiessig gefällt; aus dem Filtrate das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und dann das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der mit Ammon übersättigte Rückstand wurde 24 Stunden stehen gelassen, darauf derselbe mit dem doppelten Volumen Chloroform in einem Glascylinder mit ausgezogenem Ende wiederholt und stark geschüttelt. Nachdem sich die schwere Chloroformschicht vollständig abgesetzt hatte, liess man dieselbe durch das ausgezogene Ende des Glascylinders abfliessen, überliess die Cloroformlösung der Verdunstung, prüfte den Rückstand auf bitteren Geschmack, löste denselben in 2 CC. mit reiner Salpetersäure angesäuertem Wasser, filtrirte und brachte zum Filtrat, das in einem Uhrglase gesammelt wurde, 2 Tropfen einer Lösung von Kalibichromat. War Strychnin vorhanden, so setzten sich nach einigen Tagen, je nach der Quantität, mit blossem Auge oder mikroscopisch erkennbare würfelförmige Krystalle von chromsaurem Strychnin ab, die auf Zusatz von Schwefelsäure sogleich die intensiv violette Färbung zeigten. Zur Controle wurde die von der Chloroformschicht getrennte Flüssigkeit nach der Methode von v. Uslar und Erdmann *) mit Amylalkohol behandelt. Es hat sich ergeben, dass das Chloroform alles Strychnin aufnimmt und jedenfalls für dieses Alkaloïd unter den bekannten das beste Lösungsmittel ist.

In 650 CC. Harn konnte nach der angegebenen Methode noch $^1/_{20}$ Gran Strychnin mit aller Sicherheit erkannt, $^1/_{40}$ Gran dagegen nicht mehr aufgefunden werden. Es ist somit ein grosser Unterschied, ob man eine Lösung von Strychnin in destillirtem Wasser oder diese Substanz gemengt mit anderen vor sich hat.

In der 24stündigen Urinmenge (circa 1000 CC.) von drei Kranken, die längere Zeit täglich $^1/_3$, der zweite $^3/_4$ und der dritte $1\,^1/_6$ Gran salpetersaures Strychnin nahmen, konnte Strychnin auch nicht einmal spurenweise erkannt werden.

Ein Pferd wurde mit 20 Gran salpetersaurem Strychnin vergiftet. Nach 30 Minuten erfolgte der Tod. In 15 Unzen Blut aus der Vene

*) Diese Zeitschrift Bd. 1, p. 267.

der vorderen Magenwand, 10 Unzen Blut aus dem rechten Herzen und 12 Unzen Urin aus der Harnblase wurde des Strychnin vergeblich gesucht.

Ein zweites Pferd wurde, nachdem es 15 Stunden gehungert, mit 25 Gran salpetersaurem Strychnin vergiftet. Nach 26 Minuten erfolgte der Tod, allein weder in der Lymphe, aus dem ductus thoracicus entnommen, noch im Herzblut, noch in der Leber konnte Strychnin gefunden werden.

Wie ist nun das Verschwinden resp. Nichtauffinden des Strychnins zu erklären? Darüber kann man sich folgende Vorstellungen machen:

1) Es wäre denkbar, dass das Strychnin in so geringer Menge resorbirt wird, dass es bei der grossen Verdünnung in den thierischen Geweben und Flüssigkeiten nicht nachgewiesen werden kann. Gegen diese Auffassung spricht schon der Umstand, dass wenn innerhalb 12 Stunden ein Mensch 1 $^{1}/_{6}$ Gran salpetersaures Strychnin geniesst, nicht eine Spur von Strychnin in der innerhalb dieser und der darauffolgenden 12 Stunden gesammelte Harnmenge nachgewiesen werden kann, obwohl nach den oben angegebenen Versuchen in 650 CC. Harn noch $^{1}/_{20}$ Gran mit Sicherheit erkannt werden kann.

2) Das Strychnin geht möglicherweise mit den organischen Stoffen des Blutes Verbindungen ein, die es verdecken und die dessen Ausscheidung durch die gewöhnlichen Methoden unmöglich machen. Ein Weg könnte hier vielleicht zur Entscheidung führen, nämlich der, dass man die thierische Substanz in der Strychnin gebunden sein könnte, faulen lässt, da Strychnin eine Substanz ist, die der Fäulniss lange widersteht.

3) Möglicherweise wird das Strychnin durch die thierischen Fermente umgesetzt.

Ueber diese Fragen verspricht Cloetta später Antwort zu geben.

Morphin verhält sich ähnlich wie Strychnin. Von einem Kranken, der seit einiger Zeit 6—7 Gran Morphium aceticum täglich consumirte, konnte in der 24stündigen Urinmenge nach der Methode von v. Uslar und Erdmann keine Spur dieses Alkaloïds gefunden werden.

Wie lange widersteht das Strychnin dem Fäulnissprocess? Zur Beantwortung dieser wichtigen Frage wurde von Cloetta eine Anzahl Menschenmagen, nachdem in jeden 1 Gran salpetersaures Strychnin in Lösung gebracht worden war, einzeln in einem Topf verschlossen aufbewahrt und 3 Fuss tief in die Erde begraben. — Da sich der Mageninhalt und zum Theil auch die Magenwände in

eine schleimartige Masse umgewandelt hatten, so wurde zunächst diese gut abgeschabt. Die erhaltene Substanz wurde mit Essigsäure angesäuert, zu derselben 2 Unzen Weingeist und darauf 12 Unzen destillirtes Wasser gebracht; der Zusatz von Weingeist erschien nothwendig, um möglichst wenig Schleim in Lösung zu erhalten. Das Gemenge wurde 24 Stunden stehen gelassen und fleissig geschüttelt. Die rückständigen Magenwände wurden fein zerschnitten und mit essigsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Beide Flüssigkeiten wurden dann vereinigt, filtrirt, und aus dem Filtrat durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade zunächst der Weingeist abgedunstet. Dann wurde nach der oben angegebenen Methode weiter verfahren. Der erste Magen wurde nach 3 Monaten ausgegraben. Resultat: Strychnin vorhanden. Der zweite wurde nach 6 Monaten und der dritte nach 11 ½ Monaten ausgegraben, in beiden wurde Strychnin gefunden. Es ergibt sich somit, dass 1 Gran Strychnin mit Mageninhalt gemischt, noch mindestens nach 11 ½ Monat nachweisbar ist. Auffallend ist es, dass eine Substanz, die so schwer durch Fäulnissprocesse zersetzt wird, so leicht im lebenden Körper umgesetzt werden sollte.

Druck von Ph. Müller u. Comp. in Wiesbaden.

Die organische Elementar-Analyse nach gasvolumetrischen Principien.

Von

Franz Schulze in Rostock.

Da jedes gut eingerichtete chemische Laboratorium jetzt mit den erforderlichen Hülfsmitteln zu genauen eudiometrischen Untersuchungen ausgerüstet ist, so empfehle ich den Fachgenossen ein auf Benutzung dieser Mittel sich gründendes Verfahren der organischen Elementar-Analyse, welches den Vorzug in Anspruch nimmt, dass es bei grosser Schärfe der Resultate die Anwendung sehr kleiner Mengen organischer Substanz gestattet. Im Princip erinnert es an das Gay-Lussac-Thénard'sche Verfahren. Die Verbrennung geschieht in einem luftleer gemachten zugeschmolzenen Verbrennungsrohr von entsprechender Capacität mittelst einer der zu analysirenden Substanz beigegebenen gewogenen Menge chlorsauren Kali's und durch Einlegen des Rohrs in einen Flintenlauf, welcher einige Zeit im schwächsten Rothglühen erhalten wird. Der Inhalt des nach beendigtem Erhitzen erkalteten Rohrs in eine Messröhre gebracht, zeigt hier ein Volumen, aus welchem sogleich ersichtlich ist, ob die organische Substanz — es sei zunächst einer stickstofffreien Verbindung gedacht — die Zusammensetzung eines Kohlenhydrats hat, oder ob sie sauerstoffreicher oder sauerstoffärmer als ein solches ist: im ersten Falle wird das Volumen des Gases genau gleich demjenigen des aus dem angewandten chlorsauren Kali berechneten Sauerstoffs sein; je nach dem Plus oder Minus gegen jenes Verhältniss berechnet sich, um wie viel Wasserstoff weniger resp. mehr als der Zusammensetzung eines Kohlenhydrats entspricht, darin ist. Ebenso ist leicht zu übersehen, der wie-vielste Theil eines Gewichtsprocentes der einzelnen Elementarbestandtheile durch einen genau durchgeführten Versuch noch festgestellt werden kann, wenn z. B. bei der

Analyse von 10 Milligrm. eines Stoffes die sichere Abmessung des Gases bis auf $^1/_{50}$ CC. garantirt wird. Dass die Bestimmung des Kohlenstoffs durch Absorption der gebildeten Kohlensäure geschieht, bedarf keiner weiteren Ausführung. Die Bestimmung des Stickstoffs bei Verbindungen oder Gemischen, welche denselben enthalten, geschieht durch Messung des Gasresiduums, nachdem Kohlensäure und Sauerstoff durch Absorption hinweggenommen sind.

Ich werde nun die einzelnen Versuchs-Operationen genauer beschreiben.

1. Das Verbrennungsrohr. Dasselbe hat die Beschaffenheit, das Kaliber und die Wandstärke der gewöhnlichen Verbrennungsröhren. Die ihm zu gebende Capacität bemisst sich innerhalb nicht zu enger Grenzen nach der Menge und nach der vermutheten resp. aus einem Vorversuche erkannten ohngefähren Zusammensetzung des zu analysirenden Körpers. Ist der letztere z. B. Zucker oder ein Stoff von ähnlicher Zusammensetzung, so würden 16 Milligrm. Sauerstoff um die Hälfte mehr als ausreichend zur Verbrennung von 10 Milligrm. Substanz sein; bei Anwendung eines Quantums von chlorsaurem Kali (gegen 41 Milligrm.), welches 16 Milligrm. Sauerstoff gibt, würde das frei gewordene Gas bei gewöhnlicher Temperatur und dem Atmosphärendruck den Raum von etwa 12 CC. einnehmen; die Wandungen eines Rohrs von 25 CC. Inhalt würden daher eine verhältnissmässig nur schwache Pressung erfahren, wenn dasselbe zugeschmolzen mit dem angenommenen Gasquantum auf 500° bis 600° erhitzt wird.

2. Die Abwägung und das Einbringen der Materialien. Da das ganze Verfahren darauf berechnet ist, mit kleinen Gewichtsmengen zu arbeiten, so bedarf es vor allen Dingen einer Wage und einer Wägung, welche entsprechend kleine Gewichtstheile mit Sicherheit angibt, also mindestens $^1/_{200}$ der zu wägenden Substanz. Die dem Chemiker gewöhnlich zu Gebote stehenden Wagen geben bei geringer Belastung nur noch auf 0,1 Milligrm. einen Ausschlag; diess wäre, wenn die abzuwägende Masse 10 Milligrm. beträgt, nur 1 Proc. derselben und daher nicht ausreichend. Eine feinere Wage stand mir zu meinen bisherigen Versuchen nicht zu Gebote; was mit meiner ausgezeichneten Oertling'schen Wage erreicht wurde, lässt erwarten, dass entsprechend der feineren Abwägung auch die Versuchsresultate noch grössere Schärfe bekommen werden, als sie sich in den hier mitzutheilenden Belegzahlen ausspricht. Durch Gustav Karsten in Kiel bin ich auf die in der allgemeinen Encyclopädie der Physik, 16. Lieferung, p. 606, erwähnte auf der Benutzung der Torsionselasticität

beruhende Ritchie'sche Wage *) aufmerksam gemacht worden und habe mich durch Vorversuche an einem improvisirten Exemplare überzeugt, dass dieses Princip bei kleiner Belastung die Möglichkeit der Abwägung sehr geringer Bruchtheile eines Milligramms in Aussicht stellt.

Bei flüchtigen Stoffen, welche analysirt werden sollen, ist Einschliessung in dünnwandige, zu feiner Spitze ausgezogene und dann zuzuschmelzende Glasröhrchen, ähnlich wie es Mitscherlich empfiehlt, nothwendig. Hygroskopische Körper verlangen die Erhaltung des scharf getrockneten Zustandes nur bis nach beendigter Wägung; wo hinreichendes Material zu Gebote steht, mag es auch häufig genügen, sie mit dem Feuchtigkeitsgehalte, den sie an der Luft annehmen, zu wägen und die an einer besonderen grösseren Portion bestimmten Wasserprocente in Rechnung zu bringen; so ist es z. B. bei der unter den Belegversuchen berichteten Analyse der Cellulose geschehen.

Ueber das chlorsaure Kali habe ich bloss zu bemerken, dass eine grössere Portion des möglichst rein dargestellten Salzes, nachdem sie bis zum Schmelzen erhitzt war, als Vorrath für eine grosse Zahl von Analysen dienen kann. Die Menge von Sauerstoff, welche ich bei einer Reihe von Versuchen aus 100 Milligrm. dieses chlorsauren Kali's erhielt, beträgt fast genau so viel, als sich mit zu Grundelegung der neuesten Stas'schen Atomgewichte der betreffenden Elemente und aus der Annahme, dass 1000 CC. Sauerstoffgas von 0° und unter dem Drucke von 1 M. 1,8819 Grm. wiegen, berechnet, nämlich 20,805 CC.

In das an einem Ende zugeschmolzene Rohr wird die abgewogene Substanz und das abgewogene chlorsaure Kali einfach eingeschüttet, so dass an den Wandungen gegen das offene Ende des Rohrs hin nichts haften bleibt. Hierauf wird das Rohr in der Nähe des offenen Endes vor der Gebläselampe ausgezogen und hinter der conischen, zur Anpassung an ein Kautschukrohr bestimmten Spitze soweit eingeengt, dass für die Evacuirungsoperation ein hinreichender Grad von Festigkeit bleibt und nach beendigter Evacuirung das Rohr an dieser Stelle leicht zugeschmolzen werden kann.

3. Die Evacuirung des Verbrennungsrohrs. Es kann hierzu jede gute Luftpumpe dienen, indem man an dieselbe mittelst eines elastischen Schlauchs, dessen absolute Luftdichtheit durch Erhitzen in Oel hinreichend gesichert ist, das ausgezogene Ende des Rohrs anpasst. Von besonderer Wichtigkeit ist es, den erreichten Grad der

*) Phil. Trans. 1830, p. 402.

Evacuirung genau zu bestimmen. Hierzu darf man sich auf die Angabe des Manometers nicht eher verlassen, als bis man dieselbe besonders geprüft hat. Zu meinen Versuchen stand mir eine im Uebrigen höchst vortreffliche Geissler'sche Quecksilber-Luftpumpe zu Gebote, an welcher das Manometer in seiner ursprünglichen Beschaffenheit absolute Luftleerheit anzeigte, wenn ohne Ansatz eines zu evacuirenden Gefässes einige Male, oder nach Anfügung eines Verbrennungsrohres von der zu den Versuchen erforderlichen Capacität etwa 8 bis 10mal die Evacuirungsoperation vorgenommen war. Als ich aber einen zum Abschmelzen eingerichteten Glaskolben von etwa 250 CC. Inhalt anfügte und bis zu gleichem Stande des Manometers evacuirte, zeigte sich in dem darauf zugeschmolzenen Kolben beim Oeffnen der Spitze unter Quecksilber ein Residuum von Luft. Diess gab Veranlassung zu einer besonderen Versuchsreihe, betreffend das Verhältniss des wirklichen Grades der Evacuirung zu dem scheinbar durch das Manometer angezeigten. Zuvor aber wurde das Manometer abgenommen und einer Procedur unterworfen, welche zum Zweck hatte, den Raum in dem geschlossenen Schenkel möglichst luftleer und das Quecksilber absolut trocken zu machen, auch die Trockenheit des Quecksilbers und des ganzen Manometerraums bis zur Wiederaufsetzung auf die Luftpumpe zu sichern. Das successive mit Aether, Alkohol, wässriger Säure und Wasser ausgewaschene Manometerrohr wurde in einen auf 100° erhitzten, trockne Luft enthaltenden Raum gelegt, bis nach dem Erkalten sich an der inneren Wandfläche keine Spur von Beschlag mehr zeigte; darauf liess man es in einem Schwefelsäure enthaltenden Glascylinder erkalten und nahm es erst nach einigen Tagen wieder heraus; beim Herausnehmen wurde das offene Ende sofort in einen mit heissem Quecksilber gefüllten Porzellantiegel getaucht, mit diesem zusammen unter die Glocke der Luftpumpe gebracht und soweit als möglich durch Evacuirung die Luft aus dem Rohre entfernt, worauf beim Wiederzulassen von Luft unter die Glocke der grösste Theil des Rohres sich mit Quecksilber füllte; nachdem durch Umkehrung des Rohrs und durch die übrigen selbstverständlichen Manipulationen das Residuum von Luft, sowie das überschüssige Quecksilber entfernt war, wurde das Manometer wieder auf die Luftpumpe gesetzt und dem späteren Hinzutreten von Feuchtigkeit zu dem Quecksilber im Manometer durch Einbringen von Chlorcalcium in das Glasgefäss vorgebeugt, welches zur Aufnahme des beim Gebrauche der Luftpumpe etwa übergerissenen Quecksilbers eingeschaltet ist. Nach dieser Procedur zeigt sich der Meniscus in dem Vacuum-Schenkel des Manometers bemerklich abgeflacht und bei mög-

lichster Evacuirung eines an die Luftpumpe angesetzten Gefässes von der zu unseren Versuchen in Betracht kommenden Capacität beträgt der Niveau-Unterschied der Quecksilberkuppe in beiden Schenkeln des Manometers constant 1,5 Millim. Um den dieser Anzeige des Manometers entsprechenden Grad der Evacuirung ein für alle Mal festzustellen, wurde bei einer Anzahl von theils kolbenförmigen, theils cylindrischen Glasgefässen von 100 bis 300 CC. Inhalt die Grösse des Luftresiduums in dem nach der Evacuirung zugeschmolzenen Gefäss bestimmt, indem man die zugeschmolzene Spitze unter Quecksilber öffnete und die Luftblase in eine Messröhre überführte. Als Mittel der unter einander nahe übereinstimmenden Versuche ergab sich der in dem evacuirten Gefässe zurückgebliebene Theil der Luft = 0,001715 des ursprünglichen Volumens, wonach also z. B. für ein Rohr von 50 CC. Inhalt ein Residuum von 0,08575 CC. in Rechnung zu bringen sein würde, oder auf je 1000 CC. Luft, welche unter dem mittleren Atmosphärendruck gemessen sind, für den Druck von 1000 Mm. 1,3034 CC.

4. Das Erhitzen des Verbrennungsrohrs. Das vor der Luftpumpe nach dem Evacuiren zugeschmolzene Rohr bedarf zum Zwecke der nöthigen Erhitzung keiner peinlichen Behandlung. Ich habe es stets einfach in ein eisernes Gasleitungsrohr von entsprechendem Caliber gelegt und dieses durch Bunsen'sche Gasbrenner etwa 20 Minuten lang auf der Temperatur schwächster Glühhitze erhalten. Bei bisher mindestens hundertmaliger Wiederholung des Versuchs ist mir nicht ein einziges Mal ein Rohr durch Aufblasen verdorben oder die Erhitzung unzulänglich für vollkommene Verbrennung der organischen Substanz geblieben. Meistens sind zwei Verbrennungsröhren gleichzeitig in demselben eisernen Rohre erhitzt worden. Nimmt man letzteres nach beendigtem Erhitzen von den Gasbrennern ab, so kann man durch Aufgiessen von Wasser die Abkühlung beschleunigen, so dass vom Anzünden der Flammen bis zum Herausnehmen des Glasrohres nicht mehr als etwas über eine halbe Stunde Zeit erforderlich ist.

5. Ueberführung der Luft aus dem Verbrennungsrohre in die Messröhre. Zur Vermittelung dieser Procedur bediene ich mich einer länglichen tubulirten Glasglocke von etwa 3 Cm. Durchmesser, in deren Tubulus ein feiner Stahlhahn eingekittet ist; letzterer mündet nach aussen in eine senkrecht-aufwärts gerichtete 3 Mm. lange Röhre von 1 Mm. Caliber. Das Verbrennungsrohr war nicht bloss an dem mit der Luftpumpe verbundenen, sondern auch an dem anderen Ende zu einer Spitze ausgezogen; nachdem diese unter Quecksilber abgebrochen, senkt man das Rohr in das einen Kropfcylin-

der füllende Quecksilber, bringt darauf in den Kropfcylinder die mit Quecksilber gefüllte Glasglocke, so dass die obere noch geschlossene Spitze des Verbrennungsrohrs innerhalb der Glockenmündung kommt und nun durch Abbrechen derselben das darin befindliche Gas sich in die Glocke entleert; aus der bis unter das Quecksilberniveau getauchten Glocke lässt sich nun das Gas sehr leicht in das darüber gestürzte Messrohr durch vorsichtiges Oeffnen des Stahlhahns ohne den mindesten Verlust übertragen.

6. Das Messen des Gases vor und nach geschehener Absorption der Kohlensäure. Hierüber ist nichts Besonderes zu sagen, da die bekannten Regeln dabei in Anwendung kommen; nur in Bezug auf die Niveauablesung will ich nicht unerwähnt lassen, dass ich den Quecksilberbehälter, in welchem die Messröhre steht, bis zum Rande fülle und über das Quecksilberniveau hinweg mittelst einer Brücke'schen Lupe den diesem Niveau entsprechenden Millimetertheilstrich auf der Messröhre ablese und zur Ablesung der Meniscuskuppe des Quecksilbers in der Messröhre ein horizontal gestelltes Fernrohr gebrauche. Bei den meisten Versuchen habe ich das Gas trocken gemessen. Die Absorption der Kohlensäure geschah durch eine an einen Draht geschmolzene Kalihydrat-Kugel, welche vor dem Einführen in das Messrohr sich einige Zeit in kohlensäurefreier feuchter Luft befunden hatte; nach ihrer Entfernung aus dem Gase wurde das Gas durch eine Kugel frisch geschmolzenen Chlorcalciums erst wieder vollständig getrocknet.

7. Bestimmung des Stickstoffs. Die Schwierigkeit zur leichten und schnellen Lösung dieser Aufgabe liegt in der Entfernung des Sauerstoffs und darin, dass bei der Untersuchung stickstoffarmen Versuchsmaterials und bei Anwendung kleiner Mengen desselben das resultirende Volumen des Stickstoffgases zu klein wird, um nicht Bedenken wegen der auf Zehntel-Procente des Stickstoffgehaltes beanspruchten Schärfe des Resultats, gegenüber einigen bisher noch nicht genügend erörterten Fehlerquellen, zu gestatten. Ich bitte daher, das auf die Stickstoff-Bestimmung Bezügliche nur als eine vorläufige Anregung zu weiteren Versuchen anzusehen. Von stickstoffreichem Material erhielt ich sehr befriedigende Zahlen, indem ich die Verbrennung auf die oben beschriebene Weise ausführte, darauf in das Verbrennungsrohr, nachdem die eine Spitze unter Quecksilber geöffnet war, ein Stückchen Phosphor einführte, das Rohr an der Stelle, wo der Phosphor über dem Quecksilber lag, durch eine genäherte Gasflamme erhitzte, bis der Phosphor sich entzündete und hinreichend viel Dampf in dem ganzen Luft-

raum des Rohrs sich verbreitete, um bei der obwaltenden höheren Temperatur allen Sauerstoff schnell zu verzehren; das nach dem Erkalten des Rohrs in die Glasglocke übergeführte Gas wurde hier mit Kalilauge geschüttelt, darauf das Gas in eine enge, die Untersuchung von Hundertsteln eines CC. gestattende Messröhre gebracht und über Wasser gemessen.

8. Bestimmung des Chlors. Es wurde bisher nur ein einziger Versuch, nämlich mit Aethylenchlorür, angestellt und daraus Hoffnung geschöpft, dass das Princip sich brauchbar erweisen werde. Die Verbrennung geschah nicht mit chlorsaurem Kali, sondern mit Quecksilberoxyd, wobei das vorhandene Chlor nach beendigter Verbrennung als Quecksilberchlorür auftrat; aus diesem lässt sich das Chlor durch Behandeln mit Kalilösung, unter Beigabe von Aluminiumpulver, oder von Zinkpulver nebst etwas Eisen, in Lösung bringen und aus dieser, nachdem sie mit Schwefelsäure angesäuert ist, durch Silberlösung fällen. In gleicher Weise kann zur Bestimmung von Brom und Jod verfahren werden.

Ich erinnere noch daran, dass auch nach anderen Seiten hin von der Messung der in einem luftleeren zugeschmolzenen Glasrohre bei höherer Temperatur gebildeten Gase oder von der weiteren Prüfung der anderweitigen unter solchen Umständen resultirenden Producte chemischer Umsetzung zu genauen quantitativen Bestimmungen wird Gebrauch gemacht werden können. Schon das chlorsaure Kali, wenn dasselbe zu Versuchen über Atomgewichts-Bestimmungen dienen soll, kann als Beispiel dienen, da auf solche Weise am sichersten und bequemsten die Menge des Sauerstoffs, ebenso auch durch Fällung oder Titrirung diejenige des Chlors sich ermitteln lässt, ferner würde hiernach eine Chlorkalkanalyse zu beschaffen sein, wobei es sich neben der unterchlorigen Säure zugleich um die etwa schon gebildete Chlorsäure handelt. Sehr genau zutreffende Zahlen erhielt ich bei der Untersuchung von Salpeterproben, indem der abgewogenen Menge des zu prüfenden Salpeters überschüssiger Schwefel beigegeben war; das nach dem Glühen in dem Rohr befindliche Gasgemisch wurde in der Uebertragungsglocke zuerst mit Kalilauge geschüttelt und dann das rückständige Stickstoffgas gemessen. Solcher Salpeterproben lässt sich bei einiger Uebung an einem Tage leicht eine grössere Zahl beschaffen.

Beleg-Beispiele einiger nach dem beschriebenen Verfahren ausgeführten Analysen.

a) Chlorsaures Kali. 68,2 Milligrm. chlorsaures Kali gaben 24,036 CC. Gas, Barometerstand = 764,2 Mm., Niveau

im Messrohre 132,7 Mm,, Temperatur = 18°,4; hieraus berechnet sich das Sauerstoffvolumen für 0° und 1000 Mm. zu 14,244 oder nach Abzug des Luftresiduums in dem 43,4 CC. fassenden Rohre zu 14,188 statt der normalen 14,189.

b) Cellulose. 52,5 Milligrm. chlorsaures Kali mit 12,1 Milligrm. Cellulose (schwedisches Filtrirpapier bei 110° getrocknet) gaben 24,036 CC. Gas; Bar. = 750,1 Mm., Niv. 187 Mm., Temp. 18°,6; hieraus berechnen sich für 0° und 1000 Mm. 10,9012 CC. oder nach Abzug des Luftresiduums in dem 30,5 CC. fassenden Rohre zu 10,8712, während für 52,5 Milligrm. chlorsaures Kali sich 10,922 CC. Sauerstoff berechnen, welchem Volum das erhaltene Gasquantum so nahe steht, dass die verbrannte Substanz als ein Kohlenhydrat gelten kann. Nach der Absorption der Kohlensäure blieben in dem Messrohre bei 759,7 Bar., 19°,2 Temp. und 319,4 Niveauhöhe 7,99 CC. = 3,287 CC. von 0° und 1000 Mm.; diese von 10,9012 abgezogen gaben 7,6142 CC. Kohlensäure von 0° und 1000 Mm. = 19,813 Milligrm. *), woraus sich 5,4035 Milligrm. Kohlenstoff berechnen, d. i. 44,653 Proc.

c) Mannit. 101 Milligrm. chlorsaures Kali mit 13,4 Milligrm. Mannit gaben bei 764,02 Bar., 62,3 Niv. und 15°,6 Temp. 30,854 CC. Gas. Hieraus berechnen sich 20,273 CC. bei 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Luftresiduums in dem 54 CC. fassenden Rohre: 20,1993 CC. 101 Milligrm. chlorsaures Kali für sich allein hätten 21,013 CC. gegeben, es sind also 0,8137 CC. weniger erhalten, als wenn die verbrannte Substanz ein Kohlenhydrat wäre; rechnen wir diese Differenz als Sauerstoff, welcher durch ein Plus von Wasserstoff verzehrt ist, so entspricht sie dem doppelten Volumen, also 1,6274 CC. Wasserstoffgas von 0° und 1000 Mm., diese Wasserstoffmenge wiegt 0,1918 Milligrm. = 1,431 Proc. des verbrannten Mannits. — Nach der Absorption der Kohlensäure betrug das restirende Gasvolumen 22,257 CC. bei 765,38 Mm. Bar., 15°,6 Temp. und 152,3 Niv. = 12,908 CC. von 0° und 1000 Mm., die Kohlensäuremenge war daher = 7,365 CC., diese wiegen 19,165 Milligrm., entsprechend 5,227 Milligrm. Kohlenstoff, d. i. 39,007 Proc. des verbrannten Mannits. Die

---

*) Das Gewicht von 1000 CC. Kohlensäure ist zu 2,60213 Grm. angenommen.

Analyse hat also ergeben: 39,007 Kohlenstoff, 59,562 Wasser und 1,431 Wasserstoff, oder: 52,947 Sauerstoff und 8,049 Wasserstoff, statt 39,56 Kohlenstoff, 7,692 Wasserstoff und 52,747 Sauerstoff.

72 Milligrm. chlorsaures Kali mit 10,2 Milligrm. Mannit gaben bei 760,2 Mm. Bar. 129,5 Niv. und 15° Temp. 24,35 CC.; hieraus berechnen sich 14,558 CC. von 0° und 1000 Mm. oder nach Abzug des Luftresiduums in dem 45 CC. fassenden Rohre: 14,5 CC.; aus 72 Milligrm. chlorsaurem Kali berechnen sich 14,979 CC. Sauerstoffgas; es sind also 0,479 CC. weniger Gas erhalten, als wenn die Substanz ein Kohlenhydrat wäre; diess entspricht 0,958 CC. Wasserstoffgas = 0,1076 Milligrm. = 1,055 Proc. des verbrannten Mannits. — Nach der Absorption der Kohlensäure betrug das restirende Gasvolumen 17,048 CC. bei 759,8 Mm. Bar. 206,9 Niv. und 15° Temp. = 8,993 CC. von 0° und 1000 Mm., die Kohlensäuremenge war daher = 5,625 CC., diese wiegen 14,637 Milligrm., entsprechend 3,992 Milligrm. Kohlenstoff = 39,137 Proc. des verbrannten Mannits. Die Analyse hat also ergeben: 39,137 Kohlenstoff, 59,808 Wasser und 1,055 Wasserstoff oder 53,193 Sauerstoff und 7,7 Wasserstoff.

d) Cholesterin. 60 Milligrm. chlorsaures Kali mit 5,5 Milligrm. Cholesterin (geschmolzen) gaben bei 764,9 Mm. Bar., 196,3 Niv. und 15°,2 Temp. 18,076 CC. = 9,732 CC. von 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Luftresiduums in dem 59 CC. fassenden Verbrennungsrohr: 9,6653 CC.; die 60 Milligrm. chlorsaures Kali für sich allein entsprechen 12,483 CC. Sauerstoffgas von 0° und 1000 Mm.; die Differenz = 2,8177 CC. entspricht 5,6354 CC. Wasserstoffgas = 0,6644 Milligrm. = 12,08 Proc. des verbrannten Cholesterins. — Nach der Absorption der Kohlensäure betrug das Gasvolumen 7,331 CC. bei 767,1 Mm. Bar., 308 Niv. und 17°,4 Temp. = 3,3656 CC. von 0° und 1000 Mm.; die Kohlensäuremenge betrug daher 6,3664 CC. = 16,566 Milligrm., entsprechend 4,518 Kohlenstoff = 82,145 Proc. der verbrannten Substanz. Die Analyse hat also ergeben: 82,145 Proc. Kohlenstoff, 12,08 Wasserstoff und 5,775 Wasser, oder: 12,722 Wasserstoff und 5,133 Sauerstoff, während nach der Formel $C_{22}H_{44}O$ sich die procentische Zusammensetzung 83,871 Kohlenstoff, 11,828 Wasserstoff und 4,301 berechnet. Ich lasse

dahin gestellt, ob die Abweichung der gefundenen Zahlen von den richtigen auf Versuchsfehlern oder auf unvollkommener Reinheit des Materials beruht. Sie zeigen jedenfalls vorläufig, dass selbst ein so kleines Quantum Substanz noch wenigstens so annähernd richtig analysirt werden kann.

e) Caffeïn (destillirt und geschmolzen). Es ist bei den hierauf bezüglichen Versuchen nur der Stickstoff bestimmt und das oben beschriebene Verfahren eingehalten worden. Die überraschend genau zutreffenden Resultate gestatten die Annahme, dass bei der Verbrennung entweder kein Stickstoffoxyd gebildet oder dass es nachher durch die Wirkung des brennenden Phosphors wieder zersetzt war. Ich wiederhole jedoch: man wolle das auf die Bestimmung des Stickstoffes Bezügliche noch nicht als definitiv zu empfehlendes, sondern vorläufig nur weiter zu prüfendes Verfahren ansehen! Zu solchem Bedenken bin ich namentlich durch mehrmals wiederholte Analyse von zweifach weinsteinsaurem Ammoniak geführt, dessen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt etwas zu klein gefunden wurde, so dass ich zuerst glaubte, das Salz enthalte 1 Molekül Krystallwasser; die weitere Untersuchung desselben widerlegte aber diese Vermuthung, auch zeigte sich die Krystallform mit derjenigen des zweifach weinsteinsauren Kali's übereinstimmend.

64,6 Milligrm. chlorsaures Kali dienten zur Verbrennung von 10,8 Milligrm. Caffeïn; das Volumen des resultirenden Stickstoffgases betrug bei 764,2 Mm. Bar., 351,8 Niv. und 15°,6 Temp. 4,945 CC. = 1,9297 CC. von 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Stickstoffresiduums in dem 47 CC. fassenden Rohre = 1,8813 = 3,1103 Milligrm. = 28,71 Proc., statt 28,815.

64 Milligrm. chlorsaures Kali mit 10,9 Milligrm. Caffeïn gaben bei 765,5 Mm. Bar. 357 Niv. und 14°,8 Temp. 5,151 CC. trocknes Stickstoffgas = 1,9013 CC., oder nach Abzug des Stickstoffresiduums in dem 56 CC. fassenden Rohre = 1,8464 CC. und 3,0528 Milligrm. = 28 Proc.

10,9 Milligrm. Caffeïn mit 350 Milligrm. Quecksilberoxyd verbrannt, gaben 2,72 CC. Stickstoff, dasselbe über Wasser gemessen bei 15° und 758 Mm. Bar. = 1,9217 CC., trocken bei 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Stickstoffes von dem Luftresiduum in dem Rohre = 1,8807 = 3,108 Milligrm. = 28,51 Proc.

9,7 Milligrm. Caffeïn mit 350 Milligrm. Quecksilberoxyd verbrannt, gaben 2,475 CC. feuchtes Stickstoffgas bei 17° und 757 Mm. Bar. = 1,73 CC. trocken bei 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Stickstoffes von dem Luftresiduum in dem Rohre = 1,69 CC. in 2,794 Milligrm. = 28,8 Proc.

f) Guano. 40 Milligrm. einer Probe Peru-Guano-Superphosphat, worin mittelst Natronkalks 9,508 Proc. Stickstoff gefunden waren, wurden unter Beigabe von etwas Aetzkalkpulver mit 70 Milligrm. chlorsaurem Kali verbrannt; es resultirten (über Quecksilber trocken gemessen) 5,862 CC. Stickstoffgas bei 759,3 Mm. Bar., 322 Niv. und 16°,8 Temp. = 2,415 CC. von 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Stickstoffresiduums im Rohre = 2,374 CC. = 3,923 Milligrm. = 9,75 Proc.

g) Aethylenchlorür. 47,5 Milligrm. Aethylenchlorür mit 1,5 Grm. Quecksilberoxyd verbrannt gaben 0,134 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0334 Chlor statt der normalen 0,0339.

h) Chlorkalk. 540 Milligrm. eines guten Chlorkalks gaben 28,142 CC. Sauerstoffgas, dasselbe feucht über Quecksilber gemessen bei 746,5 Mm. Bar., 16°,6 Temp. und 88 Mm. Niv., = 18,136 CC. trocken von 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Luftresiduums im Rohre = 18,08 CC. = 34,024 Milligrm., äquivalent 150,8 Milligrm. Chlor, also der Gehalt an wirksamem Chlor: 27,9 Proc.

Jeber eine hydrostatische Prüfungsmethode des Bienenwachses auf Paraffin.

Von

Rudolf Wagner.

Die seit dem Aufblühen der Paraffinindustrie häufig vorkommende ;älschung des Bienenwachses mit Paraffin hat in den letzten Jahren Seiten verschiedener Chemiker zu Untersuchungen über die Erelung einer derartigen Verfälschung Veranlassung gegeben, so hat

u. A. (wenn wir von der Arbeit der Herren Marx und v. Fehling*) die bei der Wachsuntersuchung das Paraffin nicht in Betracht zogen, absehen) Landolt**) die Eigenschaft rauchender Schwefelsäure, Wachs zu verkohlen, Paraffin dagegen unangegriffen zu lassen, zur Ermittelung der Paraffinmenge im Wachse vorgeschlagen. Die Untersuchungen Dullo's***) und Breitenlohner's †) haben jedoch gezeigt, dass Landolt's Probe nur in höchst seltenen Fällen anwendbar ist, da zur Verfälschung des Wachses nicht das Kerzenparaffin, sondern die sogenannte Paraffinbutter benutzt wird, welche letztere durch concentrirte Schwefelsäure mit derselben Leichtigkeit zerstört wird wie das Wachs. Das neuerdings vorgeschlagene Verfahren der Wachsprüfung von Liès-Bodart ††), das auf eine Ermittelung des im Wachse enthaltenen Kohlenwasserstoffes $C_{27}H_{54}$ hinausläuft, scheint mir bei der wechselnden Zusammensetzung des Bienenwachses und bei der trotz Brodie's Arbeit immer noch unvollkommenen Kenntniss der Constitution des Wachses auf höchst unsicherer Grundlage zu ruhen, ganz abgesehen von der sehr complexen Natur des ganzen Verfahrens. Die in jüngster Zeit endlich von Payen †††) empfohlene Prüfungsmethode, sich auf die Bestimmung des Schmelzpunktes des zu prüfenden Wachses gründend, ist wohl brauchbar, wenn es sich um die Constatirung der Aechtheit einer Bienenwachssorte handelt, nicht aber zur Ermittelung der Menge des zugesetzten Paraffins, da die verschiedenen Paraffine sehr verschiedene Schmelzpunkte besitzen und der Einfluss der einzelnen Paraffinsorten auf die Erniedrigung des Schmelzpunktes von einem Gemenge von Wachs mit Paraffin nicht bekannt ist. Von weit grösserem Werthe scheint mir die Bestimmung des specifischen Gewichtes eines derartigen Gemisches zu sein, da normales Wachs ein constantes spec. Gew. hat, die specifischen Gewichte der Paraffinsorten verschiedenen Ursprungs nur innerhalb sehr enger Grenzen Schwankungen zeigen, endlich die Dichten von Wachs und Paraffin ziemlich weit auseinander liegen.

Die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse meiner Versuche über die Bestimmung der Dichten von Wachs, Paraffin und Gemengen beider

---

*) Dingl. polyt. Journ. CXLVII., p. 227; Jahresbericht 1858, p. 553.
**) Diese Zeitschrift I, p. 116.
***) Jahresbericht 1863, p. 670; diese Zeitschrift III, p. 510.
†) Ebendaselbst 1864, p. 662.
††) Compt. rend. LXII, p. 749; diese Zeitschrift p. 252.
†††) Diese Zeitschrift IV., p. 490.

Substanzen bilden ohne Zweifel die Basis zu einer hydrostatischen Wachsprobe, die mehr Beachtung verdient und bessere Resultate liefert, als alle andere bislang vorgeschlagene Wachsprüfungsmethoden.

Es waren zunächst die specifischen Gewichte des reinen (gelben und gebleichten) Wachses und der im Handel vorkommenden Paraffinsorten zu bestimmen. Die Bestimmung wurde mit Substanzen ausgeführt, die durch längere Zeit fortgesetztes Schmelzen von allem anhängenden Wasser und nach dem Erkalten durch Kneten und Pressen von jeder Luftblase befreit worden waren. Als Flüssigkeit, in welcher das Wachs oder das Paraffin gewogen wurde, diente ein Gemisch von Alkohol und Wasser, da Versuche gezeigt hatten, dass ein derartiges Gemisch während der Dauer eines Versuches selbst auf Paraffin so gut wie nicht lösend wird. Die zuerst von Fresenius und Schulze *) im Jahre 1851 zur Ermittelung des Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln in Vorschlag gebrachte, sehr sinnreiche Schwimmmethode, nach welcher man die Kartoffeln in einer gleichdichten Kochsalzlösung schwimmen lässt und die Dichte der letzteren mittelst eines Araeometers ermittelt, wurde ihrem Principe nach auch bei der in Rede stehenden Wachs- und Paraffinprüfung angewendet und die Dichte der alkoholischen Flüssigkeit mit Hülfe des Alkoholometers und Pyknometers bestimmt. Die erhaltenen Resultate waren indessen so wenig befriedigend, dass ich von der genannten Methode absehen musste.

Die Bestimmungen der Dichten von Bienenwachs (unzweifelhaft ächter Sorten und von mir theils selbst aus den Waben genommen, theils aus guter Quelle bezogen) führten zu folgenden Zahlen:

Gelbes Wachs, Sorte	1	0,968
„ „ „	2	0,965
Weisses „ „	1	0,968
„ „ „	2	0,966
„ „ „	3	0,969

Zu den unten zu beschreibenden Versuchen diente das mit Sorte 3 bezeichnete weisse Wachs.

Die Ermittelung des spec. Gew. der mir zur Verfügung stehenden Paraffinsorten gaben folgende Resultate:

1. Paraffin aus sächsischer Braunkohle:
   a) harte Varietät 0,875
   b) weiche „ 0,871.
2. Paraffin aus Bogheadkohle 0,873.

*) Journ. f. prakt. Chem. LI, p. 436.

3. Paraffin aus Petroleum (sogenanntes Belmontin aus einer Londoner Paraffinfabrik) 0,873.

4. Paraffin aus Rangoontheer:

a) 0,869

b) 0,870

5. Paraffin aus rheinischem Blätterschiefer (von P. Wagenmann):

1. Sorte	0,877
2. „	0,853
3. „	0,876

6. Paraffin aus Rothbuchenholztheer (aus dem Jahre 1832, wahrscheinlich von dem Entdecker des Paraffins Freiherrn von Reichenbach in Blansko selbst dargestellt) 0,874.

Paraffinsorten aus Torf, aus galizischem Ozokerit *), aus Neftgil **) und aus dem sogenannten Devil's dung in Derbyshire ***) standen mir nicht zu Gebote, auch finde ich über die Dichten der beiden letztgenannten Sorten keine Angaben in der einschlägigen Literatur. Nach Malaguti's, der Controle jedoch sehr bedürftigen Angabe soll der Ozokerit ein Gemenge sein zweier paraffinähnlicher Körper, von denen der eine mit dem spec. Gew. von 0,957 bei 90° schmilzt, während der Schmelzpunkt des anderen, mit dem spec. Gew. von 1,845 (?) bei etwa 75° C. liegt †).

Vorstehende Bestimmungen zeigen, dass die specifischen Gewichte des Wachses (= 0,965 — 0,969) und der Paraffine des Handels (≐ 0,869 — 0,877) weit genug auseinander liegen, um durch Ermittelung der Dichte einer homogenen Mischung von Wachs und Paraffin Schlüsse auf die quantitativen Verhältnisse ziehen zu können. Der Versuch hat gelehrt, dass diese Voraussetzung ziemlich richtig war.

1. Versuch. Eine Mischung von 50 Th. Wachs und 50 Th. Paraffin im Wasserbade geschmolzen, während des Erkaltens gerührt und nach völligem Erkalten ausgewalzt zeigte ein spec. Gew. von 0,920. Die berechnete mittlere Dichte beträgt 0,925.

2. Versuch. Eine Mischung von 75 Th. Wachs und 25 Th. Paraffin gab 0,942. Berechnung 0,945.

*) Vergl. Dingl. polyt. Journ. CLXXIX, p. 88.

**) Vergl. Journ. f. prakt. Chem. LXXIII, p. 321.

***) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863, p. 144.

†) Annal. de chim. et de phys. LXIII, p. 390, oder in Hausmann, Handbuch der Mineralogie 1847. II, p. 1491.

3. Versuch. Ein Gemenge von 80 Th. Wachs und 20 Th. Paraffin zeigte eine Dichte von 0,948. Die Berechnung verlangt 0,949.

4. Versuch. Eine Mischung von 25 Th. Wachs und 75 Th. Paraffin ergab 0,893 spec. Gew. Die berechnete Dichte beträgt 0,895.

Die Ergebnisse vorstehender Versuche, die stets mit der nämlichen Wachssorte von 0,969 spec. Gew. und derselben Paraffinsorte von 0,871 spec. Gew. angestellt und ausgeführt wurden, die an anderen Orten mit den übrigen, mir nicht zugänglichen Paraffinsorten auf ihre practische Brauchbarkeit geprüft werden müssen, sind in nachstehender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

Wachs.	Paraffin.	Spec. Gew. der Mischung.	
In 100 Gewichtstheilen.		Gefunden.	Berechnet.
—	100	0,871	—
25	75	0,893	0,895
50	50	0,920	0,925
75	25	0,942	0,945
80	20	0,948	0,949
100	—	0,969	—

Reines (d. h. paraffinfreies) Bienenwachs muss in Weingeist von 0,961 spec. Gew. (= 33 Volumenprocenten nach Tralles oder 15,8° Baumé oder 27,27 Gewichtsprocenten) untersinken. Schwimmt es darauf, so ist eine Verfälschung der Wachse mit Paraffin zu vermuthen und eine weitere Untersuchung der verdächtigen Wachse angezeigt.

Anknüpfend an vorstehende Untersuchung füge ich einige Beobachtungen über die Ermittelung der sogenannten Stearinsäure im Paraffin und vice versa bei, die ich zu machen Gelegenheit hatte.

Dem mit der gewerblichen Praxis der Kerzenfabrikation vertrauten Chemiker ist es bekannt, dass in den Stearinkerzenfabriken die starre Fettsäuremasse mit Paraffin (bis zu 20 Proc.) versetzt wird. Ebenso geben die Paraffinkerzenfabriken ihren Kerzen durch Zusatz von Stearinsäure werthvollere Eigenschaften. Da nach den vorhandenen Angaben in den Lehr- und Handbüchern der organischen Chemie das spec. Gew. der reinen Stearinsäure = 0,956 ist, so lag die Idee nahe, auch zur Prüfung der Masse der Stearin- und Paraffinkerzen den hydrostatischen Weg zu betreten. Der Versuch hat jedoch gezeigt, dass dem nicht so ist. Der Grund liegt wohl zumeist darin, dass man unter „Stearinsäure" im technischen Sinne nicht die von Chevreul und W. Heintz mit diesem Namen bezeichnete Substanz, sondern ein Gemenge verschiedener Körper zu verstehen hat, dessen Zusammensetzung und dessen physikalische Eigenschaften von der Darstellung der starren Fettsäure abhängig sind. Die Untersuchung dieser verschiedenen „Stearinsäuren," von denen einige, wie ich gefunden habe, zum Theil aus neutralen Körpern bestehen, ist noch anzustellen. Die von v. Fehling vorgeschlagene Methode des Nachweises von Stearinsäure, auf der nicht haltbaren Voraussetzung beruhend, dass die starre Fettsäuremasse nur aus Stearin- oder Palmitinsäure bestehe, ist daher nur bedingt zu empfehlen.

Bestimmungen des spec. Gew. der zur Stearinkerzenfabrikation dienenden Masse gaben folgende Zahlen:

1. Sogenannte Stearinsäure aus Talg durch Kalkverseifung erhalten:

a) in Mögeldorf bei Nürnberg = 0,954
b) in München = 0,962
c) in Wien = 0,958

2. Starre Fettsäure durch Schwefelsäureverseifung und nachherige Destillation = 0,892.

Das niedrige spec. Gew. der durch Verseifung der Fettkörper mit Schwefelsäure und nachfolgende Destillation erhaltenen Kerzenmasse ist wohl nur dadurch zu erklären, dass wir mit Bolley und Borgmann*) die Bildung fester paraffinähnlicher Kohlenwasserstoffe bei der Destillation ölsäurehaltiger Fettsubstanzen annehmen. Da nun bei weitem der grösste Theil der Stearinkerzenmasse gegenwärtig nicht mehr durch Kalkverseifung, sondern nach dem Schwefelsäure- und Destillationsverfahren gewonnen wird, eine solche Fettmasse aber im genuinen

*) Dingl. polyt. Journ. CLXXIX, p. 470.

Zustande unverseifbare und neutrale Stoffe enthält, so bietet die Ermittelung eines mässigen Zusatzes von Paraffin zur „Stearinsäure" Schwierigkeiten der erheblichsten Art dar. Handelt es sich aber um den Nachweis von Stearinsäure im Paraffin, so ist die Anwendung einer alkoholischen Lösung von neutralem Bleiacetat sehr zu empfehlen. Eine siedende Lösung von Paraffin in Alkohol gibt nämlich mit vorgenannter Flüssigkeit keinen Niederschlag, dagegen sofort Trübung oder flockigen Niederschlag, falls dem Paraffin Stearinsäure (auch durch Destillation erhaltene) beigemengt war.

Würzburg, den 15. October 1866.

Ueber quantitative Bestimmung des Mirbanöles (Nitrobenzols) im Bittermandelöle.

Von

Demselben.

Das für die Zwecke der Parfümisten und Seifenfabrikanten im Handel vorkommende Bittermandelöl ist bekanntlich sehr häufig mit Mirbanöl (Essence de Mirbane, einem Gemische von Nitrobenzol und Nitrotoluol) verfälscht und zwar mitunter bis zu der enormen Menge von 60 Proc. An Vorschlägen, diese Verfälschung nachzuweisen, hat es in den letzten Jahren nicht gefehlt und ich erinnere in dieser Hinsicht nur an die von Maisch *) und von Dragendorff **) herrührenden, welche, wie mir Versuche gezeigt haben, der Schärfe entbehren. Beachtenswerther ist die Anwendung der Zinin'schen Reaction, durch welche reines Benzoylhydrür nicht verändert, das Mirbanöl dagegen in ein Gemenge von Anilin und Toluidin übergeführt wird, welches auf bekannte Weise in eine gefärbte Rosanilinverbindung verwandelt und dadurch erkannt wird; es ist jedoch dadurch nicht wohl möglich, auch nur annähernd Schlüsse auf das Mengenverhältniss der Nitroverbindungen in dem untersuchten Bittermandelöl zu ziehen. Dagegen gestattet die Bertagnini'sche Reaction, die übrigens qualitativ von Duflos ***) u. A. zur Prüfung des Bitter-

*) Diese Zeitschrift 1862, p. 377.

**) Ebendaselbst 1864, p. 479.

***) A. Duflos, Prüfung chem. Arzneimittel, 3. Aufl. 1866, p. 196.

mandelöles bereits empfohlen wurde, eine im technischen Sinne sehr genaue Ermittelung der Menge des in dem Bittermandelöl enthaltenen Mirbanöles.

Die in Rede stehende Bertagnini'sche Reaction, deren Vorläufer in den Arbeiten Redtenbacher's *) über das mit dem Taurin isomere saure schwefligsaure Aldehyd-Ammoniak, und in Tilley's **) und meinen Versuchen ***) über die mit vorstehendem Körper homologen Verbindungen des Oenanthyl- und Caprinylhydrürs mit Ammonbisulfit zu suchen sind, gründet sich auf die Leichtlöslichkeit des Benzoylhydrürs in einer wässrigen Lösung von Natronbisulfit, worin sich Mirbanöl nicht löst. Die hierbei entstehende Verbindung, welche bei hinreichender Concentration der Bisulfitlösung in Form einer krystallinischen Masse sich ausscheidet, ist nach der Formel $C_{14}H_{16}Na_2S_2O_9$ zusammengesetzt. Aus ihr kann durch Behandeln mit einer erwärmten Lösung von kohlensaurem Natron das Benzoylhydrür vollständig wieder abgeschieden werden.

Das ächte (blausäurehaltige) Bittermandelöl hat ein spec. Gew. von 1,040 — 1,044. Das aus den Anilinfabriken stammende und zur Darstellung der Theerfarben nicht geeignete Nitrobenzol oder Mirbanöl hat eine Dichte von 1,180—1,201 (= 24—25° B.).

Haben qualitative Proben gezeigt, dass ein verdächtiges Bittermandelöl Mirbanöl enthält, so ermittelt man dessen Menge auf folgende Weise:

5 CC. des zu prüfenden Oeles werden genau gewogen. Beständen sie aus reinem Bittermandelöl, so würden sie (bei 12,5° C.) 5,205 bis 5,220 Grm. wiegen, wären sie dagegen nur Mirbanöl, so wäre ihr Gewicht = 5,9 — 6,0 Grm. Aus dem Gewicht obiger 5 CC. lässt sich mithin ein approximativer Schluss auf die quantitativen Verhältnisse der beiden Flüssigkeiten in der untersuchten Probe ziehen, wobei folgende Tabelle benutzt werden kann:

5 CC. reines Bittermandelöl (100 Proc.) wiegen 5,20 Grm.
5 » eines Gemisches von 75 B. und 25 Mirbanöl wiegen 5,39 Grm.
5 » » » » 50 » » 50 » » 5,57 »
5 » » » » 25 » » 75 » » 5,76 »
5 » Mirbanöl (100 Proc.) wiegen 5,9 — 6,0 Grm.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXV, p. 37.
**) Journ. f. prakt. Chem. XLV, p. 306.
***) Ebendaselbst LII, p. 48.

Die 5 CC. des Oeles bringt man in eine Mischflasche mit 35 bis 40 CC. einer Lösung von Natronbisulfit von mindestens 1,225 spec. Gew. (= 28° B.) zusammen, schüttelt tüchtig um, bringt das Volumen der Mischung durch Wasserzusatz auf 50 CC. und gibt dieselbe in die Bürette, die man sich selbst überlässt, bis das Mirbanöl auf der Oberfläche der specifisch schwereren Flüssigkeit als klare Oelschicht sich abgeschieden hat, deren Menge man abliest.

Wendet man zum genauen Messen des abgeschiedenen Mirbanöles noch eine in Zehntel-Kubiccentimeter eingetheilte Pipette an, so kann man die Menge des Zusatzes zum Bittermandelöl bis auf 1—2 Proc. genau bestimmen. Um die Consistenz des Oeles zu verringern und die Vereinigung der Oeltröpfchen zu beschleunigen, empfehle ich, die Gesammtflüssigkeit mit 5 CC. Benzol oder leichtem Petroleum durchzuschütteln, um durch dessen Volumenzunahme die Quantität des Mirbanöles zu erfahren.

Versuch I. 5 CC. einer Mischung von gleichen Raumtheilen Bittermandelöl und Mirbanöl, gaben, nach obiger Methode behandelt, 24,25 Zehntel-Kubiccentimeter Mirbanöl.

Versuch II. 5 CC. eines käuflichen (für die Seifenindustrie bestimmten, äusserst wohlfeilen) Bittermandelöles ergaben 29,2 Zehntel-Kubiccentimeter (mithin ungefähr 60 Proc.) Zusatz.

Würzburg, den 14. Dec. 1866.

Prüfung des Chinins auf Salicin.

Von

Eduard Parrot.

Um Salicin im Chinin nachzuweisen, bediente man sich seither der concentrirten Schwefelsäure, welche eine intensiv rothe Färbung hervorbringt. Dem Saliretin *) und dem Saligenin **) kommt jedoch dieselbe Reaction zu.

Charakteristisch für Saligenin ist die intensive Blaufärbung, welche auf Zusatz einer Eisenchloridlösung zu einer Saligeninlösung ***) entsteht.

*) Gmelin's Handbuch d. Chemie 4. Aufl., Bd. VI, p. 179.
**) Ebendaselbst p. 181.
***) Ebendaselbst p. 180.

Wenn das zu untersuchende Chinin mindestens 3 Proc. Salicin enthält, so bewirkt concentrirte Schwefelsäure noch eine deutliche Reaction.

Mit der jetzt zu beschreibenden Methode, welche sich darauf gründet, dass Salicin *) wie auch Saligenin **) durch Einwirkung von $KO, 2CrO_3$ und SO_3,HO in salicylige Säure übergeführt werden, ist man jedoch im Stande noch $^1/_2$ Proc. Salicin im Chinin nachzuweisen. Hierzu ist aber eine Menge von 1,0 Grm. des betreffenden Chinins zur Untersuchung nöthig. Behufs der Prüfung bereite man sich eine vollständig concentrirte Lösung von $KO,2CrO_3$ und eine verdünnte Schwefelsäure von 1 Volumtheil concentrirter SO_3 auf 4 Volumtheile destillirten Wassers und verfahre also:

1 Grm. oder auch nur 0,5 Grm. des zu prüfenden Chinins gebe man in eine kleine Retorte, setze etwas Wasser zu, dann 2 CC. der verdünnten Schwefelsäure und 4 CC. der Lösung von $KO, 2 CrO_3$ und erhitze.

Die übergehenden Dämpfe leite man in ein gut gekühltes Kölbchen, in welchem sich nur wenig destillirtes Wasser als Vorlage befindet.

Bei angegebener kleiner Flüssigkeitsmenge in der Retorte genügt ein eine Minute langes Kochen, um das Salicin in Salicyligesäure umzuwandeln und diese der Vorlage zuzuführen.

Nachdem man das Destillat im Kölbchen gut umgeschüttelt hat, um etwa vorhandene Dämpfe zu condensiren, setzt man der Flüssigkeit einen Tropfen einer neutralen Eisenchloridlösung zu.

War das Chinin mit Salicin verfälscht, so wird eine mehr oder weniger intensiv violette Färbung eintreten.

Es ist hauptsächlich bei der Destillation darauf zu achten, dass keine Schwefelsäure mit in die Vorlage übergerissen werde, da sonst auch bei Gegenwart von salicyliger Säure die Reaction mit Fe_2Cl_3 nicht eintritt.

A. Dollfuss ***) gibt an, dass Wasser, welches $^1/_{572000}$ Eisenchlorid enthalte, noch durch salicylige Säure violett gefärbt werde.

Würzburg, im Juli 1866.

---

*) Gmelin's Handbuch d. Chemie 4. Aufl., Bd. VI, p. 182 (Piria).

**) Ebendaselbst p. 180.

***) Ebendaselbst p. 190.

Ueber den Nachweis freier Säure in der schwefelsauren Thonerde und anderen im neutralen Zustande sauer reagirenden Salzen.

Von

W. Stein.

Für die Papierfabrikanten ist es wichtig, zu wissen, ob die von ihnen benutzte schwefelsaure Thonerde neutral ist oder nicht. Zur Erkennung der freien Säure in diesen und ähnlichen Fällen sind folgende Mittel bereits vorgeschlagen worden:

1) von H. Rose, Aufnahme der freien Säure durch Alkohol, sofern das neutrale Salz in letzterem unlöslich ist, oder durch kohlensauren Baryt, sofern die Base des neutralen Salzes durch diesen nicht ausgefällt wird;
2) von Erlenmeyer und Lewinstein, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, welche durch neutrale schwefelsaure Thonerde so zersetzt wird, dass eine neutral reagirende Flüssigkeit entsteht;
3) von Luckow, (speciell für Alaun) Cochenilletinctur, welche mit neutralem Alaun bläulichroth, mit solchem, welcher freie Säure enthält, orange gefärbt wird;
4) von mir, unterschwefligsaures Natron oder metallisches Zink.

Die Mittel unter 1) sind hier aus naheliegenden Gründen nicht anwendbar. Cochenilletinctur fand ich unbrauchbar, weil sie auf eine saure Lösung von schwefelsaurer Thonerde nicht ganz so wie auf eine solche von Alaun wirkte, vielmehr erstere nur entschieden orange färbte. Die von mir vorgeschlagenen Mittel entsprechen ebensowenig allen Anforderungen; nur das Erlenmeyer'sche Mittel ist, richtig angewendet, vollkommen zuverlässig. Seine Anwendung setzt jedoch voraus, dass es frisch gefällt, sorgfältigst ausgewaschen und im Ueberschuss vorhanden sei. Diess ist umständlich und jedenfalls für minder Geübte nicht leicht. Dagegen habe ich mich überzeugt, dass das Thonerdeultramarin für den Zweck vollkommen geeignet ist und nicht bloss bei schwefelsaurer Thonerde, sondern überhaupt bei schwefelsauren und selbst bei Salzen mit anderen Säuren angewendet werden kann. Die bekannte Entfärbung, welche es durch Säuren erleidet, ist, wie ich glaube, für technische Zwecke unter allen Umständen, für

wissenschaftliche Untersuchungen bei Anwendung eines ganz blassen Ultramarinpapiers hinreichend empfindlich, wie die anzuführenden Versuche erweisen werden.

Herr Pütter, welcher in der Papierfabrikation beschäftigt ist und zur Ausführung von Versuchen durch mich veranlasst worden war, stellte zu diesem Zwecke ein dunkleres und ein blasses ungeleimtes Ultramarinpapier her von der Farbentiefe, wie man sie bei dunklem und blassem Lackmuspapier gewöhnt ist. Kleine Stücke dieses Papiers wurden in Porzellanschälchen eingelegt, ein Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf die Mitte des Papierstücks gebracht und bei den zu erwähnenden quantitativen Versuchen mit einem Uhrglas überdeckt, um Verdunstung zu verhüten.

Zuerst wurde vollkommen neutraler Thonerdealaun hergestellt und die Gewissheit erlangt, dass die Lösung desselben, selbst beim Eintrocknen auf dem Papiere, dessen Farbe nicht veränderte. Sodann prüfte man Schwefelsäure von verschiedenem Verdünnungsgrade und fand bei

1	Th.	wasserfr.	Säure	in	125	Th.	augenblickliche		Entfärbung.
1	»	»	»	»	625	»	sehr schnelle		»
1	»	»	»	»	2500	»	nach 2	Minuten	»
1	»	»	»	»	5000	»	» 4	»	»
1	»	»	»	»	10000	»	» 15	»	»

Die letzte Verdünnung wirkte übrigens auf das dunklere Papier nicht mehr ein. — Neutrale schwefelsaure Thonerde suchte man auf die Weise darzustellen, dass man die concentrirte Lösung einer sehr reinen käuflichen in absoluten Alkohol goss, filtrirte, durch Aspiration auf dem Filter abtrocknete, wieder in Wasser löste und fällte, und diess zum drittenmale wiederholte. Die Lösung dieser schwefelsauren Thonerde bleichte das blasse Ultramarinpapier erst nach halbstündiger Berührung, sie gab aber auch mit dem Erlenmeyer'schen Mittel noch freie Säure zu erkennen. Desshalb wurde ihre Lösung nun mit frisch gefälltem Thonerdehydrat zusammengerührt, erwärmt und einige Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde Ultramarinpapier nicht mehr davon verändert und das Erlenmeyer'sche Mittel zeigte keine freie Säure mehr an. Dieser Versuch beweist, dass blasses Ultramarinpapier dem letzteren an Empfindlichkeit nicht nachsteht.

Bei dieser Gelegenheit wurden auch einige Versuche mit Zucker angestellt, der bekanntlich zur Ermittlung freier Schwefelsäure im Essig sehr brauchbar ist. Es fand sich jedoch, dass er auch durch neutrale schwefelsaure Thonerde beim Abdampfen bis zur Trockne braungelb ge-

färbt wird. Ist nun diese Färbung auch etwas verschieden von der durch freie Säure bewirkten, so kann sie doch zu Täuschung veranlassen und desshalb der Zucker für den vorliegenden Fall nicht empfohlen werden.

Den besprochenen Thonerdesalzen gleich verhielten sich vollkommen neutrales schwefelsaures Eisenoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd und Kupferoxyd. Die Versuche mit schwefelsauren Monoxydsalzen noch weiter auszudehnen, schien hiernach überflüssig. Dagegen wurde noch salpetersaures Bleioxyd und Brechweinstein geprüft, die sich den vorhergehenden in ihrem Verhalten anschliessen, während schwefelsaures Eisenoxyd, wie auch Eisenchlorid, deren Lösung durch Zusatz von Ammoniak bis zu bleibender Fällung vollständig neutral gemacht worden war, das Ultramarinpapier bleichten. Das Eisenoxyd, bez. Chlorid scheint demnach als solches den blaufärbenden Bestandtheil des Ultramarins zu zersetzen.

Weit schwächer als Schwefelsäure wirkten Salpetersäure und Salzsäure auf das Ultramarinpapier. Erstere war nämlich bei einer Verdünnung von 1 : 4000; letztere bei einer solchen von 1 : 1000 nicht mehr wirksam.

Schliesslich wurde auch das Cyanin in Form von blassblauem Papiere auf sein Verhalten geprüft und gefunden, dass es sich dem Lackmus analog verhält. Das Papier wurde nämlich von der Lösung neutralen Alauns, Zink- und Eisenvitriols gebleicht. Die Lösungen waren mit frisch ausgekochtem destillirtem Wasser dargestellt, doch bleibt dessenungeachtet bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit des Cyanins zweifelhaft, ob die Wirkung den neutralen Salzen als solchen zukommt, oder von einer durch andere Mittel nicht nachweisbaren Säurespur herrührte.

Ueber Erkennung freien Alkalis in den Seifen und andern alkalisch reagirenden Salzen.

Von

Demselben.

Zur Erkennung freien Alkalis in den gewöhnlichen Seifen schlug meines Wissens Stas zuerst das Calomel vor, welches, mit der Lösung einer solchen zusammengerieben, bei Gegenwart von freiem Alkali so zersetzt wird, dass sich schwarzes Quecksilberoxydul abscheidet. Die Anwendung von Quecksilberchlorid anstatt des Calomels habe ich in mehrfacher Beziehung bequemer gefunden. Zunächst lässt sich dasselbe in Lösung verwenden und wenn man will, kann man die Seife, ohne sie zu lösen, prüfen, indem man sie auf einem frischen Schnitte mit jener Lösung befeuchtet.

Auch essigsaure Alkalien, phosphorsaures Natron und im Allgemeinen wohl alle Salze, deren Säure mit Quecksilberoxyd nicht ein gefärbtes unlösliches Salz bildet, lassen sich auf freies Alkali mit Quecksilberchlorid prüfen. Die Empfindlichkeit desselben ist jedoch nicht sehr bedeutend, denn eine Kalilösung, welche in 1666 Theilen 1 Theil KO enthielt, wirkte darauf nicht mehr ein; ebenso verhielt sich eine Lösung von kohlensaurem Natron, welche in 1200 Theilen einen Theil wasserfreies Salz enthielt. Die Gegenwart sehr grosser Mengen von Chlorkalium bewirkt, dass anstatt eines rothen ein weisser Niederschlag, bez. Trübung entsteht. Auch zur Auffindung freien Alkalis in der Harzseife, wie sie von den Papierfabriken benutzt wird, eignet es sich nicht. Für diesen Fall hat aber Herr Naschold, Assistent am polytechn. Laboratorium, das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul als anwendbar erkannt und dieses ist sogar weit empfindlicher als das Quecksilberchlorid. In einer Kalilösung, welche in 3332 Theilen einen Theil wasserfreies Kali enthielt, brachte es noch einen sehr deutlich wahrnehmbaren Niederschlag von Quecksilberoxydul hervor. Dagegen erwies es sich unbrauchbar bei phosphorsaurem Natron und bei Gegenwart von sehr grossen Mengen Chlorkaliums.

Mittheilungen aus dem technisch- und agrikulturchemischen Laboratorium in Breslau.

Von

Dr. Ernst Dietrich.

(Hierzu Tafel III.)

1. Die vollständige Zersetzung des Harnstoffes durch unterbromigsaures Natron und die hierauf begründete Bestimmung des Stickstoffes im Harnstoff auf gasvolumetrischem Wege ohne vorherige Verbrennung mit Natronkalk.

In meiner letzten in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung zeigte ich, wie es mit Hülfe meines Gasapparates gelingt durch Einwirkung von bromirtem unterchlorigsaurem Natron ammoniakhaltige Verbindungen zu zersetzen und das entbundene Stickgas zu messen. Da es immer von ausserordentlicher Tragweite für die schnelle Ausführung von Stickstoffbestimmungen und auch von hohem wissenschaftlichen Interesse ist, nicht nur Ammoniakverbindungen, sondern auch andere stickstoffhaltige Substanzen in ähnlicher Weise analysiren zu können, so hatte ich mich schon seit längerer Zeit nach dem Vorgange von Knop und Wolf mit diesem Gegenstande beschäftigt.

Ich bin erfreut mittheilen zu können, dass es mir gelungen ist den Harnstoff vollständig in dieser Weise zu analysiren, während es mir allerdings unmöglich gewesen ist, die Harnsäure vollständig zu zersetzen.

Da Knop bei der Zersetzung des Harnstoffes in seinem Azotometer aus 0,1 Grm. Harnstoff 26 CC. Gas bei 10° C., also 31,5 Proc. Stickstoff erhielt, in einem anderen Falle 41,2 Proc. und Wolf nur 22,10 Proc. Stickstoff, so war es sehr denkbar, dass die Concentration der Lauge, der wechselnde Gehalt an Brom, die grössere oder geringere Alkalität die Resultate beeinflusste.

Ich stellte mir eine Zersetzungsflüssigkeit auf folgende Weise dar: Zu zwei Volumen Wasser wurde 1 Volumen Natronlauge von 1,36 spec. Gew. gegeben. Zu 50 CC. dieser Flüssigkeit wurden gegen 2 CC. Brom gegeben, so dass die Flüssigkeit eine tief citronengelbe Farbe annahm.

Diese 50 CC. dienten immer zu je einer Zersetzung.

150 Milligrm. Harnstoff wurden in das kleine Gläschen gebracht (siehe die früheren Abhandlungen über die gasvolumetrische Analyse)

und 50 CC. einer in oben angegebener Weise bereiteten Bromlauge zugesetzt und wie gewöhnlich bei der gasvolumetrischen Analyse verfahren.

Entwickelt wurden	59,6	CC.
Absorbirt	1,48	»
	61,08	CC.

Barometerstand 758 Mm. Temp. 19° C.

1 CC. Stickgas = 1,1464 Milligrm.

61,08 × 1,1464 = 70,02 Milligrm., also 46,66 Proc. Stickstoff.

Die Rechnung erfordert gleichfalls 46,66 Proc. Stickstoff.

Bei einer zweiten Prüfung mit demselben Gewicht Harnstoff nämlich 150 Milligrm. entwickelten sich 59,5 CC. Stickstoff.

Ferner wurden 200 Milligrm. Harnstoff in derselben Weise zersetzt.

Entwickelt wurden	79,8	CC.
Absorbirt	1,68	»
	81,48	CC.

Barometerstand 758 Mm. Temp. 19° C.

81,48 × 1,1464 = 93,408 Milligrm. = 46,70 Proc. Stickstoff.

Die Entwickelung verläuft ebenso rasch, wie die bei der Zersetzung von Ammonsalz durch bromirtes unterchlorigsaures Natron. Abgelesen wurde bald nach der Entwickelung und als Correction für die Absorption wurde die bereits bei Ammonsalzen gegebene Absorptionstabelle benutzt. Es wird aber jedenfalls bei diesen Bestimmungen von der in der angegebenen Weise bereiteten Entwickelungsflüssigkeit mehr absorbirt, denn es zeigte sich, dass bei einer Entwickelung von circa 80 CC. Stickgas durch längere Abkühlung das Volumen sich noch um 2 CC. vermindert. Da man jedoch, wie die Versuche zeigen, bei augenblicklicher Ablesung und bei Zugrundelegung der von mir im vorigen Aufsatze mitgetheilten Absorptionstabelle richtige Zahlen erhält, so hielt ich es für überflüssig, eine besondere Absorptionstabelle für einen so vereinzelten Fall, wie die Harnstoffbestimmung ist, anzufertigen.

Die Zersetzung gelingt auch bei Anwendung von starkem unterchlorigsaurem Natron, wenn diess nur bis zur tief citronengelben Farbe bromirt und stark alkalisch ist. Die Verwendung des Broms ist keine so kostspielige, da es immer wieder benutzt werden kann. In eine geräumige Flasche fülle ich ein Gemenge von Chlorkalk mit kohlensaurem Natron und giesse hierauf nach beendeter Analyse die Entwickelungsflüssigkeiten; auf diese Weise regenerirt sich das Brom wieder und hat man z. B. einen Liter Zersetzungsflüssigkeit verbraucht, so hat

man nur nöthig die Flüssigkeit von dem Bodensatz abzudekantiren, um sofort wieder mit frischer Lauge versehen zu sein.

Knop wendete zu seinen Versuchen erwärmte Bleichflüssigkeit an, bei den von mir hier angegebenen Zersetzungen ist eine Erwärmung nicht nöthig.

Ein bedeutender Schritt weiter in der Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen wäre gemacht.

Hoffentlich werden auch andere Substanzen, namentlich solche, die bei technischen Untersuchungen häufiger vorkommen, dieser oder einer ähnlichen Zersetzung keinen Widerstand leisten, so dass vielleicht in manchen Fällen die umständliche Verbrennung mit Natronkalk vermieden werden könnte.

2. Beitrag zur Bodenanalyse und Beschreibung eines neuen Schlämmapparates.

In dem dritten Jahrgange dieser Zeitschrift Seite 85 befindet sich ein Entwurf zur Bodenanalyse, mitgetheilt von Prof. Dr. Emil Wolff und begutachtet von den Commissionsmitgliedern der Wanderversammlung deutscher Agriculturchemiker. Indem ich im Wesentlichen mit den an diesem Orte gegebenen Ausführungen vollständig mich im Einklang befinde, kann ich doch nicht umhin, meine Erfahrungen über diesen Gegenstand, sowie die Methoden, nach welchen ich arbeite, hier zu veröffentlichen.

Was den chemischen Theil der Untersuchungen anlangt, so verfahre ich im Wesentlichen nach den von Heinrich Rose in seinem „Traité complet de chimie analytique,“ angegebenen Methoden. Die auf irgend eine Weise bereitete Bodenlösung, (ich gebe der heissen Salzsäure als Lösungsmittel den Vorzug), wird durch Einleitung von Chlorgas oxydirt, kalt mit Ammoniak gefällt, erhitzt bis zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks, filtrirt, das Filtrat mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, die Magnesia, nach vorhergegangenem bedeutendem Einengen durch Verdampfung, mit neutralem kohlensaurem Ammon nach Schaffgotsch's Methode gefällt und im Filtrat die Alkalien auf gewöhnliche Weise bestimmt. Der Ammoniakniederschlag wird mit Salzsäure gelöst, erwärmt, mit essigsaurem Natron Eisenoxyd und Thonerde gefällt, das Mangan im Filtrat mit bromirtem unterchlorigsaurem Natron oder mit Chlor gefällt, im Filtrat etwaiger Kalk als oxalsaurer niedergeschlagen und Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia bestimmt.

Die Phosphorsäurebestimmung lässt sich nach den Ausführungen von R. Fresenius im dritten Jahrgange dieser Zeitschrift S. 446 mittelst molybdänsauren Ammoniaks, nachherigem Auflösen des Niederschlags in Ammoniak und Fällen mit Magnesialösung mit genügender Genauigkeit ausführen.

Was die Bestimmung des Ammoniaks in der Ackererde anlangt, so neige ich mich zu der Ansicht, dass man bequemer zum Ziele gelangen könnte und ebenso richtige Resultate erhalten würde wie Knop, indem man einfach einen salzsauren Auszug der Erde im Wasserbade eindampft, den genau neutralisirten Rückstand mit bromirter Lauge zersetzt und das entbundene Stickgas in dem von mir beschriebenen Gasapparate misst. Man umgeht auf diese Weise den Uebelstand bedeutender Contractionen und die Fehlerquelle, welche durch die Sauerstoffaufnahme mancher Bodenarten, wenn sie mit Alkalien zusammenkommen, entsteht.

Die Bestimmung der löslichen Kieselerde ferner dürfte wohl jetzt von keinem Agriculturchemiker vernachlässigt werden, auch verdienen die Versuche Alexander Müllers in Stockholm, betreffend die Zersetzung der unlöslichen Theile der Ackererde mit Phosphorsäure und die darauf basirende Quarzbestimmung hohe Beachtung *).

Auch sollte künftig die Fähigkeit des Bodens Ammoniak zu absorbiren nicht ausser Betracht gelassen werden. Es steht jedenfalls fest, dass der Boden nicht allein durch den Regen die nöthige Stickstoffmenge erhält, sondern dass eine fortwährende directe Beziehung des Bodens zur Atmosphäre stattfindet. Leider fehlt es bis jetzt an einem praktischen bequem zu handhabenden Apparate hierzu.

Nachdem ich so in einigen Umrissen meine Ansichten über den chemischen Theil der Bodenanalyse entwickelt habe, wende ich mich zu dem mechanischen Theile derselben, bei welchem ich mich hier wesentlich auf die Beschreibung eines neuen Schlämmapparates beschränke, der bedeutende Vortheile vor den früher zu diesem Zwecke angewendeten darbietet.

Schon vor circa 2 $^{1}/_{2}$ Jahren, als ich die Unzulänglichkeit des Schulze'schen Schlämmverfahrens in dem Laboratorium der landwirthschaftlichen Akademie Proskau kennen lernte, stellte ich einige Versuche an, welche die Anwendbarkeit des von mir zu Grunde gelegten Principes bewiesen. Andere Beschäftigungen jedoch setzten der

*) Siehe diese Zeitschrift im zweiten Berichte über „specielle analytische Methoden." Abtheil. 1.

weiteren Ausführung momentan ein Ziel; so kam es, dass ehe noch ein Apparat nach dem neuen Systeme construirt war, der Nöbel'sche Apparat, der zum Theil auf demselben Princip beruht, nämlich auf der Translocation der Gemengtheile der Ackererde durch einen Wasserstrom, in einem System von verschieden grossen, geschlossenen, bei Nöbel birnförmigen, Gefässen (siehe diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 90) die Runde in den landwirthschaftlichen Laboratorien machte. Erst als ich das Unzureichende des Nöbel'schen Apparates, betreffend die Ungleichmässigkeit des Korns, der Berücksichtigung der Zeit bei dem Verfahren, die Schwierigkeit des Entleerens und Reinigens genauer kennen lernte, kehrte ich zu meiner ursprünglichen Idee zurück und construirte nach mannichfachen Proben den hier zu beschreibenden Schlämmapparat.

Während bei dem Nöbel'schen Schlämmapparat der Druck durch allmähliches Ausfliessen des Wassers im Druckreservoir geringer wird, wurde diess bei Anwendung des neuen Apparates vollständig verworfen und das Princip des constanten Drucks aufrecht erhalten.

Nach vielen Versuchen wurde der constante Druck von 1 Meter als der geeignetste gehalten.

Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einem System von vier verschieden weiten, verschieden langen und verschieden gegen die Horizontale geneigten Röhren, durch welche ein Strom Wasser unter dem constanten Druck von 1 Meter in der Weise fliesst, dass die Gemengtheile je nach ihrer Grösse und Beschaffenheit von dem kleinsten lothrechtstehenden Rohre nacheinander durch immer längere, weitere und geneigtere Röhren gelangen, in denen sich je eine durch ihre Grösse und Korn bestimmt charakterisirte Sandart ablagert.

Der Apparat (siehe Taf. III) besteht aus folgenden Theilen:

Röhre I. Länge 17 Cent.
Weite 2,8 »
Neigung gegen die Horizontale 90°.
Röhre II. Länge 34 Cent.
Weite 4 »
Neigung gegen die Horizontale 67,5°.
Röhre III. Länge 51 Cent.
Weite 5,2 »
Neigung gegen die Horizontale 45°.
Röhre IV. Länge 68 Cent.
Weite 6,4 »
Neigung gegen die Horizontale 22,5°.

Diese Röhren sind durch Kautschukpfropfen und Glasröhren mit Kautschukschläuchen in der Weise verbunden, dass das Wasser von unten aufsteigend aus dem obern Theile der einen Röhre in den untern Theil der nächst grösseren strömt und so fort.

Die Kautschukschläuche sind durchschnitten und durch ein Stück Glasrohr wieder mit einander verbunden; ausserdem befindet sich an jedem Durchschnitt ein starker Quetschhahn. Diese Vorrichtung dient dazu, um nach Belieben den Wasserstrom absperren und jede Röhre für sich bequem entleeren zu können. (Siehe die Abbildung.)

Vor der Operation entfernt man alle Luft aus dem Kautschukschlauch, der das Reservoir mit der Röhre I. verbindet, vermittelst durchströmenden Wassers; dann schliesst man den Quetschhahn, der dicht an dem unteren Ende der Röhre I. befestigt ist. Hierauf wird die mit Wasser, besser mit Salzsäure, gekochte Feinerde *) (30 Grm.) in die Röhre I. gebracht.

Man schliesst nach der Füllung die Röhre I. mit dem Kautschukpfropfen und stellt die Verbindung der Röhren in oben angegebener Weise her. Unter das Ausflussrohr an der oberen Oeffnung der grössten Röhre kommt das Abflussgefäss zur Aufnahme der feinsten Theile.

Man lässt so lange Wasser durch den Apparat gehen, bis das Wasser an diesem Ausflussrohr klar abfliesst, dann schliesst man sämmtliche Quetschhähne, um die Verbindung zwischen den einzelnen Röhren zu unterbrechen, und entleert die Röhren durch Abziehen der Schläuche von den kurzen Glasröhren in untergestellte Schalen.

Den Druck von 1 Meter erhält man dadurch constant, dass man entweder Wasser nachgiesst bis zu einer bestimmten im Wasserreservoir befindlichen Marke, oder dass man über diesem ein anderes mit Wasser gefülltes Gefäss anbringt und durch Regulirung eines Hahnes das Niveau des Wassers im Druckreservoir auf derselben Höhe erhält.

Die Resultate sind in Bezug auf Gleichmässigkeit des Korns und

---

*) Ich halte es für entschieden besser, nur die Feinerde in den Schlämmapparat zu bringen und vorher den sogenannten Kies und Grand durch Siebe, deren Löcher 3 Millim. und $^2/_3$ Millim. haben, zu entfernen. Man ist bei dem Abwiegen von 20 30 Grm. Boden dem Zufall zu sehr unterworfen, ob man darin Kies und Grand auch in dem richtigen Verhältniss hat. Bei Wägung einer grösseren Portion ist das viel leichter und durch Schlämmung eines Theiles von Feinerde lässt sich die weitere Zusammensetzung leicht finden. Man kann auch nicht gut Kies und Grand mit dem groben Sand, wie er in dem ersten Rohre zurückbleibt, als eine und dieselbe Sorte betrachten.

Feinheit der kleinsten Sandsorten ausserordentlich überraschend. Ebenso blieb sich das Resultat bei Wiederholung der Analyse desselben Bodens völlig gleich.

Bei meinem Apparate sind die Röhren in allen Winkeln stellbar, es hat diess den Vortheil, durch Verticalstellen der Röhren die Sandsorten besser absitzen lassen zu können, aber auch den Nachtheil. jedesmal die Röhren wieder in den richtigen Winkel stellen zu müssen.

Herr Dr. Bretschneider, Vorstand der Versuchsstation „Ida-Marienhütte" hat einen nach meiner Angabe construirten Apparat in Gebrauch, bei welchem die Röhren immer die betreffende oben angegebene Lage gegen die Horizontale einnehmen, indem sie in eisernen, mit Kautschuk überzogenen Ringen ruhen, welche in geeigneter Weise auf eisernen, unter den angegebenen Winkeln geneigten Schienen befestigt sind.

Es lassen sich die Röhren leicht ganz aus den Gestellen herausnehmen. Bei diesem Apparate sind die Röhren auf eisernen Stäben auf einer Basis befestigt, während bei meinem Apparate jede Röhre ihr eigenes Stativ hat.

Diess ist natürlich für das Princip von keinem Belang, doch die Bequemlichkeit der Operation beeinflussend. Hr. Dr. Bretschneider ist übrigens mit seinem Apparat vollständig zufrieden und zieht denselben dem Nöbel'schen vor.

Verbesserung des Marsh'schen Apparates.

Von

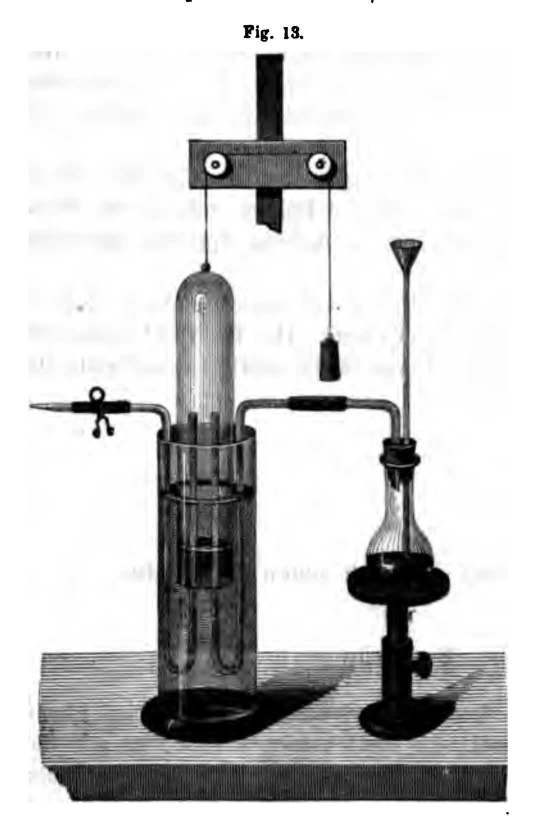
Fr. Mohr.

Zur Hervorbringung deutlicher Arsenflecken gehört eine Flamme von einer gewissen Intensität, die nicht unter ½ Zoll lang sein darf. Um die Gasentwicklung so stark zu machen, dass sie eine solche Flamme aus dem Entwicklungsapparate erzeugt, muss man eine ansehnliche Menge Zink und Schwefelsäure anwenden. Kömmt nun nachher die arsenhaltige Flüssigkeit hinzu, so wird die Gasentwicklung noch viel stärker und die Flüssigkeit erhitzt sich so bedeutend, dass Wasserdämpfe sich in den Röhren verdichten, fortgestossen werden und die Flamme zuweilen erlischt. Innen aber wird das Porzellan mit Wasser

bespritzt und bedunstet, und wenn die Entwicklung wieder schwächer wird, ist gewöhnlich alles Arsen niedergeschlagen und die Erscheinung versagt. Man hat demnach für den günstigen Verlauf der Arbeit nur eine kurze Zeit. Die nachherige schwache Entwicklung ist nutzlos und wegen ihres Arsengehaltes unangenehm.

Um alle diese Uebelstände zu beseitigen, habe ich den Marsh'schen Apparat*) mit einem kleinen Gasometer versehen, der nöthigenfalls aus einer weiten Glasröhre hergestellt werden kann. Eine cylindrische Glocke mit Knopf von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser und ein entsprechendes Becherglas können nach Anleitung von Fig. 13 leicht dazu verwendet werden. Das Gasometer wird von einem Gegengewichte, welches über 2 Rollen an einem beliebigen, in der Zeichnung nur angedeuteten Gestelle sich bewegt, gerade geführt. Das Gegengewicht ist so leicht, dass das Gasometer noch einen inneren Ueberdruck von etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll Wasser hat. Zu diesem Zwecke ist es gut, wenn das Gasometer aus etwas starkem Glase besteht, oder es wird am Boden mit einem Bleiring beschwert.

Fig. 13.



Die Entwicklungsflasche ist absichtlich

*) Ich glaube hier daran erinnern zu müssen, dass der ursprüngliche, von Marsh empfohlene Apparat (Edinburgh new philos. journ. Octob. 1836, — Duflos und Hirsch „das Arsenik“, Breslau bei Hirt 1842) auch ein Gasreservoir und einen Hahn hat. R. F.

sehr klein genommen, um nicht mit einer zu grossen Zinkfläche zu wirken. Man bringt das Zink und die Schwefelsäure hinein und lässt das Gasometer zum Probeversuch einmal halb aufsteigen. Sodann öffnet man den Hahn, entzündet das Gas, und macht die Probe auf Abwesenheit von Arsen in den Stoffen. Man giesst nun die Probeflüssigkeit ein und lässt das Gasometer wieder aufsteigen, wo man dann den entscheidenden Versuch macht. Während die Flamme brennt und das Gas ausströmt, geht die Entwicklung ruhig weiter. Die Vorzüge des Verfahrens bestehen darin, dass man keine Spur Gas verliert, weil es sogleich entzündbar ist, dass das Gas durch Abkühlung von allem überflüssigen Wasser befreit ist, die Flamme niemals verlöscht, immer gleich gross bleibt und sehr schöne Spiegel gibt.

Die Rollen, worüber die Schnur lauft, müssen sehr leicht und sicher gehen, damit kein ruckweises Sinken des Gasometers eintritt. Ein gläserner Hahn statt des Quetschhahns ist sehr zu empfehlen, weil er die eine Hand frei macht. Sonst klemmt man den Quetschhahn mit einem Holzkeilchen auf. Die Zinkmenge nimmt man der Probeflüssigkeit entsprechend, immer aber viel kleiner als bei dem gewöhnlichen Verfahren.

Einfacher Dialysator.

Von

Demselben.

Statt der mit Glas- und Guttapercharingen hergestellten Dialysatoren dient sehr passend ein einfaches Sternfilter aus starkem Pergamentpapier (Fig. 14). Man feuchte das Papier auf beiden Seiten mittelst eines Schwammes leicht an, dass es biegsam werde, und bereite dann ein Sternfilter nach den Regeln der Kunst, wobei man nur zu achten hat, dass die in die Spitze auslaufenden Falten nicht so scharf eingefalzt werden, dass das Papier dort durch-

Fig. 14.



breche. Das Filtrum stelle man in ein geradwandiges Becherglas von gleicher Höhe und fülle beide Flüssigkeiten fast gleichzeitig ein, indem man mit dem äusseren Wasser anfängt. Das Filtrum biegt sich nur wenig ein, wenn es aus starkem Papier besteht. Die erste dialysirte Flüssigkeit kann man mit einer Pipette oder einem kleinen Glasheber abziehen und das äussere Wasser erneuern.

Wegen den Falten hat kein dialytischer Apparat eine so grosse wirksame Fläche in einem so kleinen Raum. Man kann das Filtrum mit seinem Inhalt aus dem Becherglase ausheben.

Ueber das specifische Gewicht des Amylums.

Von

Dr. **Flückiger** in Bern.

Diese Zeitschrift (Bd. II, p. 98) berichtete über ein einfaches Verfahren zur Ausmittelung von Verfälschungen des Mehles, welches ich in der Schweiz. Zeitschrift für Pharm. 1862, p. 136, ausführlicher mitgetheilt hatte. Es beruht darauf, dass nach dem Schütteln des Mehles mit Chloroform schwerere Stoffe, zumal anorganische, sich absetzen, die eigentlichen Mehlbestandtheile aber aufschwimmen. Ich will hier noch beifügen, dass diese so rasch zum Ziele führende Prüfung sehr zweckmässig durch Anwendung von Aetzlauge oder von Malzauszug ergänzt werden kann, indem beide Reagentien rasche Lösung des Amylums und des Klebers bewirken. Die Flüssigkeit lässt dann leicht die verschiedenartigsten Einmengungen, oft schon durch die Färbung, erkennen. In dieser Weise combinirt, gewährt die Untersuchung die besten Aufschlüsse.

Das Schütteln mit Chloroform setzt voraus, dass das Stärkemehl ein geringeres spec. Gew. besitze, als ersteres. Wir sehen nun z. B. im Supplement. zu Gmelin's Handb. d. org. Chem. (I. 35) das spec. Gew. des Chloroforms bei 0° nach Pierre zu 1,5252 angegeben. Gregory fand 1,500 bei 15° C.; ich erhielt 1,507 bei 17° C. verglichen mit Wasser von gleicher Temperatur. Die meisten Angaben bewegen sich, wohl etwas zu niedrig, in der Nähe von 1,49.

Für das specifische Gewicht des Amylums greifen wir folgende Zahlen heraus: Gmelin, Org. Chem. IV. 537 nach Payen 1,505

bei 19° C. Handwörterbuch von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Artikel Stärkemehl: 1,53. Kopp, Annal. d. Chem. u. Pharm. XXXV, p. 38, fand vermittelst des Volumenometers die hohe Zahl 1,560 und eine in gleicher Weise offenbar sehr sorgfältig ausgeführte Bestimmung, welche wir Dietrich verdanken (diese Zeitschrift V. pag. 51) ergab 1,53.

Alle diese Zahlen entbehren näherer Angaben über die Beschaffenheit und Abstammung des Stärkemehles; es geht aber daraus hervor, dass ziemlich allgemein das spec. Gew. des letzteren für beträchtlicher gilt als das des Chloroforms und es scheint, dass ich nicht viele Genossen habe, wenn ich, wie schon vor 4 Jahren, heute wieder das Gegentheil behaupte. Es ist leicht genug sich zu überzeugen, dass Amylum auf Chloroform schwimmt.

Durch die erwähnten Angaben so ausgezeichneter Forscher zu nochmaliger Prüfung des Gegenstandes aufgefordert, wählte ich zunächst ein Pfeilwurzelstärkemehl (Arrow-root) von vorzüglicher Reinheit, welches der verstorbene Botaniker Zollinger auf Java aus Maranta indica gewonnen und mir direct zugesandt hatte. Das Mikroskop lässt darin keine fremdartigen Dinge erkennen; die mehr oder weniger regelmässig kugeligen Körnchen messen 7 bis 50 Mikromillimeter (unter Petroleum gemessen) und geben, lufttrocken genommen, 0,62 Proc. Asche. Bei 100° C. verlieren sie 13,3 Proc. Wasser. Wird dieses Mehl mit Chloroform geschüttelt, so erhebt es sich alsbald an die Oberfläche und sinkt auch bei höherer Temperatur nicht unter, selbst dann nicht, wenn der Versuch tagelang bei 100° in geschlossener Röhre fortgesetzt wird.

Da die Körner des Arrow-root-Mehles nur von mittlerer Grösse sind, so verglich ich auch einige der grössten Formen der Stärke, welche es gibt, z. B. die mehr als doppelt so grossen Körner der Colombowurzel, der Zittwerwurzel (Zedoaria) und endlich die 7 bis über 100 Mikromillimeter erreichende Stärke der Kartoffel, letztere in einer sehr schönen käuflichen Sorte von 17,35 Proc. Wassergehalt, deren Reinheit das Mikroskop erwiesen hatte. Alle diese Formen des Stärkemehles zeigten sich leichter als Chloroform.

Es muss daher angenommen werden, dass diess überhaupt bei dem Amylum, ganz abgesehen von der Grösse seiner Körner, der Fall ist. Bei ihrer Vielgestaltigkeit dürfte immerhin die Möglichkeit von Ausnahmen vorerst noch nicht bestimmt zu bestreiten sein. Das sehr kleine Stärkemehl des Wurzelstockes von Polystichum filix mas z. B. schien mir theilweise wenigstens schwerer zu sein.

Es ist bekannt, dass das Amylum mit ziemlicher Kraft Wasser zurückhält und dass die Verjagung sowohl, als der Zutritt desselben von Einfluss auf die Raumerfüllung der Stärkekörner sind. Ich erinnere an Nägeli's Beobachtungen in seinem grossen Werke über die Stärkekörner (Zürich 1858), z. B. pag. 51: „Die Stärkekörner sind im „frischen Zustande mit Wasser durchdrungen, welches durchschnittlich „$^2/_5$ bis $^1/_2$ ihres Gesammtgewichtes ausmachen möchte. In lufttrocke„nem Zustande haben sie davon so viel verloren, dass sie noch fast „$^1/_5$ ihres Gewichtes Wasser enthalten. Ihr Volum hat sich in ent„sprechendem Maasse geändert. Mit Wasser in Berührung nehmen sie „wieder annähernd eine gleiche Menge davon auf und vergrössern sich „auf das ursprüngliche Volum".

Durch Bloch*) ist hierauf sogar ein eigenes Instrument, das Feculometer, gegründet worden, um den Wassergehalt der käuflichen Stärke zu bestimmen.

Wenn mit der Einlagerung von Wasser somit eine Volumzunahme stattfindet, so muss auch das Entweichen desselben umgekehrt eine beträchtliche Zunahme der Dichtigkeit veranlassen. In der That, wenn dieselben Proben von Stärke längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt werden, so sinken sie nachher sogleich und dauernd in Chloroform. Das Mikroskop thut dar, dass die Körner hierbei durchaus keine Quellung erlitten haben und sie erlangen auch an der Luft sehr rasch wieder die Fähigkeit auf Chloroform zu schwimmen.

Um den Betrag der Dichtigkeitszunahme bei der Entwässerung kennen zu lernen und zugleich auch den Beweis zu führen, dass die Luft keinen Einfluss darauf ausübt, wurde das Chloroform verlassen, und das weit leichtere und schwer verdampfende käufliche Petroleum vorgezogen. Zu den Wägungen diente ein Kölbchen mit langem engem Halse, welches bis zu einem bestimmten Striche bei 17 bis 18° C. 13,8075 Grm. Wasser und 11,1517 Grm. Petroleum zu fassen vermochte. Wurde lufttrockenes Stärkemehl, jeweilen 0,6 bis 1 Gramm, gewogen, so schüttelte ich dasselbe zuvor mit dem auf 50 bis 60° erwärmten Petroleum durch, bis sich keine Luftblasen mehr entwickelten und gab dem Kölbchen Zeit zum Erkalten. Ein Gegenversuch lehrte, dass bei dieser Erwärmung des Petroleums kein Wasser aus dem Stärkemehl wegging. Es ergab sich das spec. Gew.

---

*) Compt. rend. XXXIX, p. 969.

der Arrow-root-Stärke lufttrocken = 1,5045;
bei 100° getrocknet = 1,5648;
der Kartoffel-Stärke lufttrocken = 1,5029;
bei 100° getrocknet = 1,6330.

Man ersieht, dass bei der letzteren die Dichtigkeitszunahme doppelt so gross ist wie bei Arrow-root, und leicht möchte die Prüfung verschiedener Formen des Amylums noch andere Verhältnisse ergeben, da ja nicht nur die Einlagerung oder Entfernung des leichteren Wassers ins Spiel kömmt, sondern auch die Elasticität der Schichten, woraus das Stärkekorn gebaut ist. Es ist bemerkenswerth, dass eine Quellung derselben in geschlossener Röhre bei 100° in Chloroform erst nach sehr langer Zeit und nur in geringem Maasse einzutreten beginnt.

Es liegt ausser meiner Absicht, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen; doch sei es gestattet, darauf hinzuweisen, dass bei der Einlagerung des Wassers als Krystallwasser weit beträchtlichere Verminderung der Dichtigkeit stattfindet. Man vergleiche nur z. B. Anhydrit mit Gyps, wo doch auch bloss 21 Proc. Wasser eintreten. Bekanntlich ist die Discussion über den Zustand des Krystallwassers noch nicht geschlossen. Tissier nahm keine Volumänderung desselben an, während Buignet*) dessen Dichtigkeit in manchen Salzen höher als 1,2 berechnete.

Indessen ist es wohl kaum gerechtfertigt, in dieser Hinsicht Salze und Amylum zu vergleichen: näher liegt z. B. das Gummi, dessen gewöhnlich angenommenes spec. Gew. 1,3 ich ebenfalls aus dem gleichen Grunde, der oben bei der Stärke hervorgehoben worden, schon früher**) beanstandet hatte. Vollkommen farblose und reine Splitterchen des schönsten arabischen Gummis zeigten lufttrocken 1,487 spec. Gew., nach dem Verjagen ihrer 14 Proc. Wasser dagegen 1,525, verglichen mit Wasser von 15°.

Das Stärkemehl ist innerhalb gewisser Grenzen eine so vielgestaltige Substanz, dass die oben beigebrachten Zahlen unmöglich auf eine absolute Gültigkeit Anspruch haben. Sie zeigen jedoch, dass die gewöhnlichen Vorstellungen über die Dichtigkeitsverhältnisse der Stärke einer genaueren Fassung bedürfen, um der Wahrheit zu entsprechen.

Es ist diess namentlich auch in denjenigen Fällen von Wichtigkeit, wo man diese Momente zu quantitativen Ermittelungen oder wenigstens

*) Journ. de pharm. et de chim. 40 (1861), p. 338.
**) Schw. Zeitschr. f. Pharm. 1862, p. 136.

Abschätzungen benutzt, wobei ja nicht übersehen werden darf, dass die käufliche Stärke immer durch Wassergehalt leichter ist. Entwässertes Stärkemehl mit dem höheren spec. Gew. gibt es weder in der Natur noch im Handel.

Ueber die Untersuchungsmethoden der käuflichen Düngstoffe.

Von

F. Stohmann. *)

Es sind etwa zwei Jahre verflossen, als ich mich in dieser Zeitschr. Bd. III., S. 184, über die Bestimmung der Phosphorsäure aussprach und auf die Differenzen hinwies, welche häufig in den Resultaten der verschiedenen Analytiker gefunden werden. Fast auf demselben Standpunct, wie damals in Betreff der Bestimmung der Phosphorsäure, stehen wir jetzt in Betreff der Bestimmung des Kalis. Stimmt gegenwärtig die Analyse einer Lieferung nicht mit dem garantirten Gehalt, so muss jedesmal die „Methode" die Entschuldigung abgeben. Aus diesem Grunde habe ich die Methoden der Bestimmung des Kalis einer Prüfung unterzogen und darnach ein Verfahren ermittelt, nach welchem die Bestimmung des Kalis leicht und vollständige Sicherheit zu erzielen ist.

Die für landwirthschaftliche Zwecke von den Fabriken in Stassfurt in den Handel gebrachten Salze enthalten: schwefelsaures Kali, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlormagnesium, schwefelsaure Magnesia, schwefelsauren Kalk und Unlösliches (Sand, Magnesia, Eisenoxyd etc.) Zur Beurtheilung des Werthes ist in den seltensten Fällen eine vollständige Analyse erforderlich; meistens ist eine Bestimmung des Kalis genügend.

Die gewöhnlich angewandten Methoden bestehen nun: a. in einer Fällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum, Abscheidung der Magnesia durch Aetzbaryt, Präcipitation des Kalks und des überschüssig zugesetzten Baryts durch kohlensaures Ammoniak, Verdampfen und Glühen zur Verflüchtigung des Chlorammoniums und endlich Bestimmung des Kalis durch Platinchlorid.

---

*) Als Separatabdruck aus den „Landw. Versuchs-Stationen" vom Verfasser mitgetheilt.

Oder b.: die mit Chlorbaryum behandelte Flüssigkeit wird mit Oxalsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht, die Chloride werden in Wasser gelöst, von der Magnesia abfiltrirt und dann erst das Kali als Kaliumplatinchlorid bestimmt.

Beide Methoden umfassen daher eine Reihe von Filtrationen, verschiedene Niederschläge müssen ausgewaschen, die Flüssigkeit muss verdampft werden, der Rückstand ist zu glühen etc., — alles Operationen, die einerseits viel Zeit in Anspruch nehmen, andererseits aber ohne Ausnahme leicht zu Verlusten Veranlassung geben.

Um das Eindampfen zur Trockne, das Glühen des Rückstandes und die Wiederaufnahme in Wasser zu vermeiden, habe ich zuerst versucht Magnesia, Baryt und Kalk durch kohlensaures Natron zu fällen. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird zum vollen Sieden erhitzt, tropfenweise mit kohlensaurem Natron versetzt, so lange dieses noch einen Niederschlag hervorbringt, und dann gekocht, bis der anfangs sehr voluminöse Niederschlag dicht und körnig wird. Der Niederschlag ist nach dem Auswaschen frei von Kali, wenn lange genug gekocht war. Die von den kohlensauren Erden abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Salzsäure vermischt, um das überschüssig zugesetzte kohlensaure Natron in Chlornatrium zu verwandeln, und dann mit der erforderlichen Menge Platinchlorid zur Trockne verdampft.

Diese Methode ist bereits einfacher, wie die vorigen, und gibt, wie ich zeigen werde, genaue Resultate. Sie ist jedoch noch einer bedeutenden Verbesserung fähig. Da die Doppelsalze des Platinchlorids mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und Chlormagnesium sämmtlich in Alkohol löslich sind, so ist die Abscheidung der Erdsalze ganz unnöthig, und man kann nach Entfernung der Schwefelsäure sofort mit Platinchlorid behandeln.

Hiernach führe ich die Analysen jetzt folgendermaassen aus:

Etwa 10 Grm. des fein zerriebenen Salzes werden im Kolben mit etwa 300 CC. heissen Wassers übergossen, zum vollen Sieden erhitzt und nun, ohne dass man sich um das Unlösliche bekümmere, tropfenweis mit Chlorbaryum versetzt. Der schwefelsaure Baryt setzt sich fast augenblicklich ab, man kann daher durch vorsichtiges Eintröpfeln fast jeden Ueberschuss von Chlorbaryum vermeiden. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten in eine Literflasche filtrirt und das Waschwasser des Kolbens zum Auswaschen des Niederschlags verwandt; gewöhnlich unterlasse ich aber selbst diese Filtration, da das Volum des Niederschlages so gering ist, dass es auf das Volum der Lösung fast ohne Einfluss ist; jedenfalls wird letzteres nicht so sehr dadurch verändert,

dass fehlerhafte Resultate dadurch entstehen könnten. Nachdem die Flüssigkeit genau bis auf 1000 CC. verdünnt ist, wird sie, wenn nöthig, durch ein faltiges Filter gegossen, und von diesem Filtrat werden 100 CC. (also entsprechend ca. 1 Grm Salz) mit einem abgemessenen Volum Platinchlorid, worin 2 Grm. metallisches Platin enthalten sind, vermischt und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit Alkohol von 80 Proc. übergossen, mit dem Glasstabe möglichst vertheilt und durch Decantation so lange gewaschen, bis die Flüssigkeit völlig farblos wird. Das Decantirte wird durch ein gewogenes und getrocknetes Filter gegossen, und schliesslich der Rest des Kaliumplatinchlorids hinzugebracht. Nach mehrstündigem Trocknen bei 100° wird das Filter mit seinem Inhalt gewogen und nach dem Gewicht des Kaliumplatinchlorids das Kali berechnet.

Die Menge des angewandten Platins erscheint auf den ersten Blick sehr beträchtlich. Sie ist aber erforderlich, um sicher alle vorhandenen Chloride in das leicht lösliche Doppelsalz zu verwandeln. Da bei vorsichtigem Arbeiten keine Spur von Platin verloren geht, und da die Reduction des Platinsalmiaks ja ausserordentlich leicht ist, so kann dieser Materialverbrauch der Methode nicht zum Vorwurf gemacht werden.

Die vollständige Entfernung der Schwefelsäure ist bei der Unlöslichkeit des schwefelsauren Kalks und der schwefelsauren Magnesia in Alkohol unbedingt erforderlich.

Folgende Versuche zeigen die Genauigkeit des Verfahrens:

2,0086 Grm. schwefelsaures Kali,
2,0146 „ schwefelsaure Magnesia (wasserfrei berechnet),
4,0518 „ Kochsalz

wurden in Wasser gelöst, mit Chlorbaryum behandelt, filtrirt, und die Flüssigkeit auf 1000 CC. verdünnt. Davon wurden jedesmal 200 CC., worin also 1,615 Grm. Salze (entsprechend der ursprünglichen Form) mit 0,401 Grm. oder 24,83 Proc. schwefelsaurem Kali, zu folgenden Bestimmungen verwandt.

a. Methode mit Oxalsäure.

Gefunden 1,169 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,412 Grm. schwefelsaurem Kali = 25,51 Proc.

b. Methode mit kohlensaurem Natron.

Gefunden 1,111 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,396 Grm. schwefelsaurem Kali = 24,52 Proc.

c. Directe Bestimmung ohne Ausfällung der Erden.

Gefunden 1,114 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,397 Grm. schwefelsaurem Kali = 24,58 Proc.

Die letzte Methode gibt daher das Resultat bis auf — 0,004 Grm. resp. 0,25 Proc. schwefelsaures Kali genau, oder statt 100 schwefelsaurem Kali 99 Proc. Also ein Resultat, welches vollständig genügend ist. Will man den Fehler als constant annehmen und demgemäss eine Correction anbringen, so würde man zu jedem gefundenen Proc. noch 0,01 Proc. schwefelsaures Kali hinzuzuaddiren haben.

Halle, den 15. October 1866.

Ueber Aloin und eine neue Bereitungsweise desselben.

Von

Anton Orlowski in Neu-Alexandria (Pulawi).

Aloë, in der Medicin angewendet, besteht nach angestellten Arbeiten verschiedener Chemiker, als Smith, Stenhouse, Mulder, Robiquet, Schunck, Percira, Wiggers aus Aloin, Aloëtin, drei verschiedenen Arten Harz, Eiweiss, einem flüchtigen kristallinischen Körper, einer braunen Substanz, „Principe Pouce" genannt, humussaurem Kali, schwefelsaurem Kalk, Gallussäure und Spuren von kohlensaurem Kali, phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk. Von allen diesen Bestandtheilen ist das Aloin das wirksamste und wichtigste, welches durch Smith im Jahre 1850 aus der Gattung Aloë barbados ausgeschieden und später durch Stenhouse näher untersucht und beschrieben wurde.*)

Um Aloin darzustellen, bediente man sich bis jetzt in chemischen Laboratorien der Methode seines Entdeckers Smith; sie bestand darin, dass man den kalten wässrigen Auszug der Aloë barbados im luftverdünnten Raum abdampft und auskrystallisiren lässt. Abgesehen davon, dass eine solche Bereitungsweise durch das Abdampfen im luftverdünnten Raum mit Umständlichkeiten verbunden, so sind andern Theils die kalten wässrigen Auszüge unvollständig, wenngleich sie auch Harz zu-

---

*) Stenhouse 1851 Philos. Magaz. (3) XXXVII, p. 481, und Annal. d. Chem u. Pharm. LXXVII, p. 208.

rücklassen. Aloin ist bekanntlich nicht leicht löslich in kaltem Wasser und um es daher vollständig auszuziehen, ist es nöthig wiederholte Aufgüsse von frischem Wasser unter gleichzeitigem Umrühren anzuwenden, wobei das Aloin die Neigung hat, sich in einen braunen harzartigen Körper zu verwandeln, und nur durch das Abdampfen in luftverdünntem Raum ist es möglich zu verhindern, dass das in einer grossen Menge Flüssigkeit enthaltene Aloin der Zersetzung entgeht.

Durch längere ausführliche Arbeiten mit den verschiedenen Aloësorten und Aloin selbst, gelang es mir eine Bereitungsweise ausfindig zu machen, die sich besonders für pharmaceutische Laboratorien eignen dürfte, indem sie mit keinen Schwierigkeiten verbunden ist, eine grosse Ausbeute an Aloin liefert und somit dasselbe, der Medicin leicht zugänglich macht.

Diese Darstellungsweise gründet sich darauf, dass man die Aloë bei einer gewissen Temperatur mit einer gewissen Menge Wasser auszieht und die Flüssigkeit zur Abscheidung des Aloins der freiwilligen Verdunstung überlässt. Das Verfahren ist folgendes:

1 Theil Aloë hepatica, äusserlich gereinigt von den sie umgebenden Unreinigkeiten, die meistens von den inneren Theilen der Verpackung (tikwa genannt) herrühren, wird, nachdem sie zu Pulver zerrieben, mit 2 Theilen Wasser von 90—95° C. übergossen und das Ganze so lange umgerührt, bis es sich vollständig gelöst hat; hierauf giesst man es in eine Abrauchschale mit der Vorsicht, dass die etwaigen mechanisch beigemengten Unreinigkeiten der Aloë zurückbleiben, wobei zu beachten, dass sich gewöhnlich schon etwas Aloin in Form feiner Nadeln oder körniger Kriställchen auf dem Boden des Gefässes absetzt. Durch Anwendung einer Lupe kann man dieselben leicht von einem von Unreinigkeiten herrührenden Absatze unterscheiden. Die so erhaltene dunkelbraune Flüssigkeit scheidet nach 12 Stunden einen gewissen Theil Aloin ab, nichtsdestoweniger stellt man sie 10 bis 12 Tage, behufs der freiwilligen Verdunstung, bei Seite, in welcher Zeit sich das ganze Aloin am Boden und an den Wänden des Gefässes in Form einer körnigen dunkelgelben Masse abscheidet. Die durch Abfiltriren erhaltene Masse ist unreines Aloin, welches, der Luft ausgesetzt, sich mit einer dunkeln fast schwarzen Schicht bedeckt; ein Theil hiervon in warmem Wasser gelöst und mit rauchender Salpetersäure versetzt gibt eine schöne rosa Färbung und unter der Lupe betrachtet erscheint es als eine Gruppirung kleiner Körnchen, vermengt mit einem vollständig gestaltlosen Körper. Es muss hier bemerkt werden, dass man den mittelst einer Karte auf das Filtrum gebrachten Niederschlag

von unreinem Aloin nicht mit Wasser auswaschen darf, indem sonst eine milchige Trübung entsteht, aus der sich ein flockiger Niederschlag absetzt. Das unreine auf Löschpapier über Schwefelsäure getrocknete Aloin wird in 2 Theilen Wasser von 60—65° C. gelöst und zur nochmaligen Krystallisation abgestellt; die sich abscheidenden Krystalle werden auf oben angegebene Weise von der Flüssigkeit getrennt und zuletzt in warmem reinem Alkohol gelöst, um daraus chemisch reines Aloin abzuscheiden. Wenn das so erhaltene Aloin in Form von feinen Nadeln, die entweder in unregelmässigen Massen oder aber in Sternchen gruppirt, von blassgelber schwefelartiger Farbe erhalten wurde, so ist diess ein Beweis, dass es chemisch rein ist. In Ermangelung dieser Eigenschaften ist es nöthig, dasselbe aus Alkohol noch einmal umzukrystallisiren. Die chemisch reinen Krystalle werden bei gelinder Wärme oder besser über Schwefelsäure getrocknet und in trocknen gutschliessenden Gefässen aufbewahrt.

Die Bereitungsweise des Aloins aus der Aloë barbados unterscheidet sich von der eben angegebenen dadurch, dass man auf die gepulverte Aloë nur 1 $^3/_4$ Theile Wasser von der angegebenen Temperatur giesst und das fehlende Viertel erst nach dem Erkalten zusetzt, wobei sich dann nach 12 Stunden die ganze Masse des Harzes abscheidet. Mit der abgesonderten Flüssigkeit verfährt man genau wie oben angegeben. Die hier beschriebene Bereitungsweise ist äusserst einfach, nur erfordert sie ächte Aloë. Im Handel kommt nämlich häufig verfälschte Waare zum Verkauf, worauf man desshalb zu achten hat; beide Gattungen, hepatica und barbados, kommen im Handel gewöhnlich in Tikwen verpackt vor; erstere hat eine rein leberbraune Farbe, aufgelöst in heissem Wasser scheidet sie nach dem Erkalten kein Harz ab, die zweite ist von dunklerer Farbe, löst sich ebenfalls in Wasser, scheidet aber dann Harz von dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe ab.

Aloin ist ein indifferenter stickstofffreier Körper von der Zusammensetzung $C_{34}H_{18}O_{14}$, enthält bei gewöhnlicher Temperatur und in luftverdünntem Raum getrocknet 1 Atom Krystallwasser, aus wässrigen Auflösungen schlägt es sich in Gestalt eines körnigen Pulvers nieder, aus spirituösen Lösungen in säulenförmigen Nadeln, gruppirt in Sternchen oder unregelmässigen Massen. Die Farbe ist blassgelb, der Geschmack anfangs süsslich, später anhaltend bitter. Die Löslichkeit in kaltem Wasser und Alkohol ist geringer als in dergleichen warmem. Die damit erhaltenen Lösungen sind hellgelb, durchsichtig und indifferent gegen Reagenspapier. Erwärmt man Aloin eine gewisse Zeit lang, wenn auch nur im Wasserbad, so geht es theilweise in einen braunen Körper

über, bei höherer Temperatur z. B. bei 100° erfolgt diese Veränderung sehr schnell. Auf Platinblech erwärmt, schmilzt es und brennt mit russender Flamme; durch trockene Destillation erhält man ein flüchtiges Oel und Harz, in ätzenden Alkalien gelöst nimmt das Aloin eine allmählich dunkler werdende Farbe an und wird die Flüssigkeit in kurzer Zeit vollkommen braun; wässrige Lösungen, einer höheren Temperatur ausgesetzt, werden durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft ebenfalls gebräunt. Mit gewissen Säuren oder einem Alkali gekocht, verwandelt es sich sofort in Harz; mit rauchender Salpetersäure versetzt gibt es beim Erwärmen Chrysaminsäure, $C_{14}H_2N_2O_{12}$, die in goldgelben Blättchen krystallisirt und sich in Ammoniak mit violettkarminrother Farbe löst; hierbei bildet sich jedoch keine Chrysolepinsäure, wie diess der Fall bei einer ähnlichen Einwirkung auf Aloë. Die wässrige Auflösung des Aloins gibt mit Chlor einen gelben Niederschlag, mit Brom bilden sich gelbe krystallinische Sternchen, eine Lösung von Aloin in heissem Alkohol mit Brom versetzt gibt dreifach Bromaloin, $C_{34}H_{15}Br_3O_{14}$; mit Chlorkalk färbt es sich erst orangefarbig und dann braun; Sublimat, salpetersaures Silberoxyd und neutrales essigsaures Bleioxyd geben keinen, basisch essigsaures Bleioxyd einen gelben Niederschlag, der in grösserer Menge Wasser löslich ist und sich an der Luft schnell zersetzt. Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure gibt Aloin eine syrupartige nicht krystallisirbare Flüssigkeit; was die Einwirkung des Aloins auf den thierischen Organismus anbetrifft, so sollen 2—4 Gran innerlich gebraucht eine ohne Vergleich grössere Wirkung hervorbringen, als 10—15 Gran Aloë.

Ueber die Bestimmung kleiner Arsenmengen in Kiesen.

Von

Dr. F. Muck.

Wo es sich um genaue Bestimmung sehr kleiner Mengen eines Bestandtheiles neben sehr grossen anderer handelt, lassen sich zuweilen an sich vortreffliche Trennungsmethoden wegen entstehender massenhafter Niederschläge und entsprechender Flüssigkeitsmengen nicht mehr ohne wesentliche Beeinträchtigung der Genauigkeit und anderer Unzukömmlichkeiten halber anwenden.

In solchen Fällen, z. B. bei der Analyse des Roheisens, Gahrkupfers etc. zur Anwendung kommende Methoden zielen auf Concentration der in geringer Menge vorhandenen Bestandtheile in sehr kleinen Niederschlägen und Flüssigkeitsmengen ab, welches Princip auch dem unten beschriebenen Verfahren wesentlich zu Grunde liegt.

Man wird bei Bestimmung sehr kleiner Arsenmengen nicht leicht eine andere Bestimmungsform wählen, als die arsensaure Ammoniak-Magnesia, was indessen ausser der Abwesenheit aller durch Ammoniak fällbaren Basen, auch die gänzliche Abwesenheit der Phosphorsäure, und endlich möglichste Concentration erfordert. Da die Abwesenheit der Phosphorsäure nicht immer geradezu vorausgesetzt werden kann, und ein vorheriger qualitativer Nachweis derselben neben Arsensäure an sich schon umständlich und zeitraubend wäre, so ist man auf die Abscheidung des Arsens als Schwefelarsen — fast die einzige Abscheidungsform die den beiden Säuren (Phosphorsäure und Arsensäure) nicht gemeinsam ist — angewiesen.

Hat man die Aufschliessung des Kieses auf nassem Wege, z. B. mittelst Salpetersäure und chlorsauren Kalis bewirkt, so ist die der Fällung vorhergehende Reduction mit schwefliger Säure, der grossen Menge von Eisenoxyd halber, schon eine sehr lästige Arbeit.

Eine theilweise Reduction des Eisenoxydes, wie man sie zur Abscheidung der Phosphorsäure vornimmt, um diese hierauf in einem kleinen Eisenniederschlag zu bekommen, ist nicht thunlich, weder mit schwefliger Säure, noch mit Zink, weil im ersten Falle Arsensäure reducirt werden kann, im zweiten Arsenwasserstoff entweichen würde.

Hat man die Aufschliessung durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali und Salpeter vorgenommen, so lässt sich die wässrige Lösung der Schmelze der grossen Menge von Alkalisalzen halber nicht hinreichend concentriren, um eine directe Fällung mit Magnesiamixtur vornehmen zu können (wobei auch vorhandene Phosphorsäure mitgefällt werden würde).

Will man aus der in Rede stehenden Lösung das Arsen mit Schwefelwasserstoff fällen, so muss wieder eine Reduction mit schwefliger Säure vorangehen. Leitet man nun in die angesäuerte Lösung Schwefelwasserstoff ein, so findet wegen vorhandener salpetriger Säure bedeutende Schwefelausscheidung statt, was man nur dadurch verhüten könnte, dass man das durch Schmelzen des Salpeters gebildete salpetrigsaure Alkali durch Kochen mit Säuren (etwa Salpetersäure) vollständig zerstört.

Aller dieser unangenehmen Eventualitäten ist man bei Einschlagung folgenden Verfahrens überhoben, welches wohl auf den ersten

Blick complicirt erscheinen mag, aber wegen der schliesslich resultirenden sehr kleinen Niederschläge und Flüssigkeitsmengen doch sehr rasch ausführbar ist und genaue Resultate geben muss.

Man schmelzt 3 — 5 Grm. des feingepulverten Kieses (in einem Porzellantiegel) mit der geeigneten Menge von kohlensaurem Alkali und Salpeter, kocht die Schmelze mit Wasser aus und filtrirt. Hierbei geht fast regelmässig eine oft beträchtliche Menge von feinsuspendirtem Eisenoxyd durch's Filter, wie diess auch bei natürlichem Eisenoxyd (feingepulvertem Rotheisenstein) bekanntlich der Fall ist. Ohne jedoch hierauf Rücksicht zu nehmen, säuert man an, setzt so viel Eisenchlorid zu, dass durch Uebersättigen mit Ammoniak ein brauner, d. h. jedenfalls überschüssiges Eisenoxyd enthaltender Niederschlag entsteht, und erwärmt bis der alle Arsensäure enthaltende Niederschlag sich gut abgesetzt hat. Man filtrirt durch ein kleines Filter, und löst auf diesem den Niederschlag mit erwärmter Salzsäure, wobei das früher suspendirt gewesene Eisenoxyd aus der Schmelze völlig zurückbleibt, oder doch nicht mehr trübe durch's Filter geht. Die salzsaure Lösung wird zur Abscheidung von dem Tiegel entstammender Kieselsäure verdampft *), wieder gelöst und filtrirt. Man reducirt nun mit schwefliger Säure, was leicht und schnell gelingt, kocht den Ueberschuss der letzteren weg und fällt mit Schwefelwasserstoff. Das keinen freien Schwefel enthaltende Schwefelarsen lässt sich leicht in rauchender Salpetersäure lösen und die Lösung stark concentriren, was für die nachfolgende Fällung mit Magnesiamixtur unerlässlich ist.

Die für manche Zwecke ganz vorzügliche Methode der Oxydation mit Chlor in alkalischer Lösung, lässt sich auch nach meiner Erfahrung für Kiese durchaus nicht empfehlen. Hierauf ist schon in früheren Auflagen von Fresenius' Anl. zur quant. chem. Analyse aufmerksam gemacht.

Bonn, im Januar 1867.

---

*) Diese letztere Operation scheint mir entbehrlich und wegen zu befürchtender Verflüchtigung von Chlorarsen bedenklich. R. F.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Prüfung des rohen essigsauren Kalks auf seinen Gehalt an Essigsäure.

Von

R. Fresenius.

Der durch Sättigen des rohen oder des rectificirten Holzessigs dargestellte, mit mehr oder weniger empyreumatischen Stoffen verunreinigte, schwarze oder graue essigsaure Kalk bildet einen Handelsartikel, dessen Werth im Wesentlichen von seinem Gehalt an Essigsäure, beziehungsweise an reinem essigsaurem Kalke, abhängt. Da dieser nun wie natürlich in verschiedenen Präparaten sehr abweichend ist, so werden die rohen Kalksalze oft Gegenstand chemischer Untersuchung.

Während man nun bei reinerem essigsaurem Kalk den Gehalt an reinem wasserfreiem Salze dadurch leicht ermitteln kann, dass man eine Probe des Salzes mit Wasser auskocht, die Flüssigkeit verdampft, den Rückstand bei Luftzutritt glüht, dessen Kalkgehalt alkalimetrisch bestimmt und für je 1 Aeq. so gefundenen Kalks 1 Aeq. Essigsäure in Rechnung bringt, — liefert dieses Verfahren bei mit empyreumatischen Stoffen verunreinigtem Salze ein unrichtiges und zwar ein zu hohes Resultat, indem sich im Wasser mit dem essigsauren Kalk auch Verbindungen empyreumatischer Stoffe mit Kalk lösen und beim Abdampfen und Glühen ebenfalls Aetzkalk liefern.

Die rohen essigsauren Kalke müssen daher mittelst eines Destillationsverfahrens geprüft werden. Wendet man zur Zersetzung einen Ueberschuss von Salzsäure an, destillirt bis fast zur Trockne, bringt in die Retorte neuerdings Wasser und etwas Salzsäure, destillirt wiederum bis fast zur Trockne und wiederholt dieses Verfahren noch ein drittes Mal, so erhält man zwar ein alle Essigsäure enthaltendes Destillat, aber dasselbe enthält natürlicherweise eine grosse Menge Salzsäure, — und will man dieses Verfahren zur Prüfung anwenden, so muss man daher sämmtliche Destillate auf ein bestimmtes Volumen bringen, in einem aliquoten Theil die Gesammtmenge der freien Säure

mittelst Normalnatronlauge, in einem andern aliquoten Theil aber die Menge der Salzsäure mit Hülfe von Silberlösung maass- oder gewichtsanalytisch bestimmen. Nach Umrechnung vom Theil auf's Ganze berechnet man alsdann die der gefundenen Salzsäure entsprechende Menge Normalnatronlauge und zieht diese von der im Ganzen verbrauchten ab, der Rest entspricht der im Destillate und folgeweise auch in der abgewogenen Probe des essigsauren Kalks enthaltenen Essigsäure.

Die Salzsäure durch verdünnte Schwefelsäure zu ersetzen, ist nicht empfehlenswerth; denn bei Anwendung der letzteren erhält man — wenn gegen Ende der Destillation die überschüssige Schwefelsäure bis zu einer gewissen Concentration gelangt, leicht ein schweflige Säure und durch deren Oxydation bei Lufteinwirkung auch Schwefelsäure enthaltendes Destillat. — Recht gut aber lässt sich die Salzsäure durch mässig verdünnte Phosphorsäure ersetzen und bei deren Anwendung nimmt das Verfahren eine sehr vereinfachte Gestalt an.

Man bringt in ein tubulirtes Retörtchen die abgewogene Durchschnittsprobe des zu prüfenden essigsauren Kalks (etwa 5 Grm.), fügt 50 CC. Wasser und 50 CC. gewöhnliche (von Salpetersäure freie) Phosphorsäure von etwa 1,2 spec. Gew. zu, richtet den Hals des Retörtchens etwas aufwärts, verbindet denselben durch eine stumpfwinkelig gebogene Glasröhre nach gewohnter Weise mit einem kleinen Kühlapparat und destillirt bei gelinder Erhitzung bis fast zur Trockne, indem man Sorge trägt, dass das Destillat ohne Verlust aufgefangen wird. Den Inhalt in der Retorte verdünnt man mit 50 CC. Wasser, destillirt wieder fast zur Trockne und wiederholt dieselbe Operation noch ein drittes Mal. Die vereinigten Destillate sammelt man in einem 250 CC. fassenden Kolben, spült die Vorlage nach, verdünnt das Destillat bis zur Marke, schüttelt und bestimmt in je 50 oder 100 CC. mittelst Normalnatronlauge den Gehalt an freier Säure. Bevor man aus der verbrauchten Natronlauge die Menge der Essigsäure berechnet, prüft man eine Probe des Destillats mit Silberlösung. Entsteht nur ein schwaches Opalisiren, wie diess in der Regel der Fall sein wird, so kann obige Rechnung ohne Weiteres ausgeführt, d. h. so können — nach Umrechnung vom Theil auf's Ganze — für je 100 CC. verbrauchte Natronlauge 6 Grm. Essigsäurehydrat oder 7,9 Grm. wasserfreier essigsaurer Kalk in Rechnung gebracht werden. — Brächte dagegen ausnahmsweise Silberlösung einen irgend erheblichen, in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Niederschlag hervor, so müsste die im Destillate enthaltene Salzsäure in einem aliquoten Theile desselben bestimmt und wie es oben angegeben in Gegenrechnung gebracht werden.

Um das Verfahren, an dessen Brauchbarkeit nicht zu zweifeln war, genau kennen zu lernen, stellte ich folgende Versuche an:

Eine vollkommen reine, mässig verdünnte Essigsäure wurde zunächst auf ihre Stärke geprüft. 20 CC. erforderten 44,4 CC. Normalnatronlauge, bis die durch Lackmustinctur rothe Flüssigkeit eben blau wurde.

20 CC. derselben Essigsäure wurden alsdann unter Zusatz überschüssigen Kalks im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in eine kleine tubulirte Retorte gebracht, die Schale mit Wasser vollkommen nachgespült und dann unter Zusatz von Phosphorsäure, beziehungsweise von neu zugefügtem Wasser, nach Angabe drei Mal destillirt.

Das erste Destillat	erforderte	Normalnatronlauge	41,7	CC.
Das zweite „	„	„	2,0	„
Das dritte „	„	„	0,3	„
		zusammen	44,0	CC.

Bei einer Wiederholung des Versuches erforderte

das erste Destillat	35,00	CC.
das zweite „	8,60	„
das dritte „	0,40	„
zusammen	44,00	CC.

Beide Versuche stimmten somit vollkommen überein, und die in den Destillaten enthaltene Essigsäure verhielt sich der angewandten gegenüber wie 440 : 444 oder wie 99,1 : 100, ein Resultat, mit dem man meines Erachtens ganz zufrieden sein kann, zumal ein Theil des kleinen Verlustes offenbar schon auf Rechnung der Abdampfungsoperation zu setzen ist.

Zum Schlusse führe ich noch zwei nach der angegebenen Methode ausgeführte Gehaltsbestimmungen in einem grauschwarzen essigsauren Kalke an.

4,795 Grm. nach der obigen Methode behandelt lieferten 250 CC. Destillat, zu deren Sättigung, nach Umrechnung vom Theil auf's Ganze, 38 CC. Normalnatronlauge erforderlich waren. Eine Probe, mit Silberlösung geprüft, lieferte nur ein Opalisiren. Die 38 CC. Normalnatronlauge entsprechen somit 3,002 Grm. wasserfreiem essigsaurem Kalk oder 62,61 Proc.

5,1098 Grm. desselben essigsauren Kalks lieferten ein Destillat, zu dessen Sättigung, nach Umrechnung vom Theil auf's Ganze, 408 CC. Normalnatronlauge erfordert wurden, entsprechend 3,2232 Grm. oder 63,08 Proc. Der rohe essigsaure Kalk enthielt somit im Mittel 62,85 Proc.

Ueber die Bestimmung des Jodgehaltes in den Jodlaugen der Anilinfarbenfabriken.

Von

Demselben.

Bei Darstellung mancher Anilinfarben fallen Laugen ab, welche beträchtliche Mengen von Jodalkalimetallen, daneben essigsaure, arsenigsaure, arsensaure etc. Alkalien, auch Jod in organischen Verbindungen enthalten. Diese Laugen oder die durch Abdampfung derselben erhaltenen Rückstände werden verkauft und nach ihrem Jodgehalt bezahlt.

Zur Bestimmung des Jodgehaltes empfiehlt sich folgendes Verfahren als genau und rasch zum Ziele führend. Man verdampft 10 Grm. der Lauge unter Zusatz von 2 Grm. concentrirter Kalilauge von etwa 1,27 spec. Gew. in einer kleinen Porzellan-, Silber- oder Eisenschale zur Trockne und erhitzt den Rückstand mässig bis zur Zerstörung aller organischen Substanzen. Da hierbei Kakodyloxyd in beträchtlicher Menge entweicht, so muss das Glühen unter einem guten Dunstabzuge oder im Freien vorgenommen werden. Den erkalteten Rückstand erschöpft man mit siedendem Wasser, bringt das Filtrat auf 250 CC., gibt 20 CC. des gut gemischten in eine Stöpselflasche, verdünnt mit Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, fügt 6 — 8 Tropfen einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat zu und schüttelt mit reinem Schwefelkohlenstoff. Den violett gefärbten Schwefelkohlenstoff trennt man durch Abgiessen durch ein Filter von der sauren wässrigen Flüssigkeit und wäscht ihn durch Schütteln mit erneuerten Mengen von Wasser und Abgiessen durch das Filter aus, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Schliesslich setzt man zu dem mit Wasser überschichteten, in der Stöpselflasche befindlichen jodhaltigen Schwefelkohlenstoff aus der Bürette so lange

titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron (deren Wirkungswerth mit Hülfe einer Jodlösung von bekanntem Gehalte festgestellt ist) bis bei starkem Umschütteln die Violettfärbung des Schwefelkohlenstoffs eben verschwunden ist. Aus der verbrauchten Menge des unterschwefligsauren Natrons berechnet man alsdann die Quantität des Jods. — Die von dem jodhaltigen Schwefelkohlenstoff getrennte saure Flüssigkeit prüft man der Sicherheit halber durch Schütteln mit etwas Schwefelkohlenstoff unter Zufügen von einigen weiteren Tropfen der Lösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat, ob darin keine Jodwasserstoffsäure mehr enthalten ist. — Die Methode der Jodbestimmung ist, wie man erkennt, dieselbe, welche ich in der 5. Auflage meiner Anleitung zur quantitativen Analyse S. 541 angegeben habe. Sie ist für Zwecke, wie der vorliegende, sehr empfehlenswerth.

Bei dieser Prüfung kommt noch eine Frage in Betracht, welche auch im Hinblick auf andere analytische Arbeiten, bei denen Jodbestimmungen vorzunehmen sind, von Wichtigkeit ist. Es handelt sich nämlich darum, ob beim Glühen eines solchen Salzrückstandes bis zur Zerstörung der organischen Substanzen unter den angegebenen Umständen sich kein Jod verflüchtigen könne.

Aus den Versuchen Ubaldini's *) ist bekannt, dass viele neutrale Alkalisalze Jodkalium beim Glühen unter Austreiben von Jod partiell zersetzen und dass einige derselben, z. B. Kochsalz, diese Wirkung schon bei schwacher Hitze ausüben. Diesem Jodverluste wird aber durch Zusatz von überschüssigem Kalihydrat vollkommen vorgebeugt, daher dessen Zusatz beim Abdampfen der Lauge und beim gelinden Glühen des Rückstandes, abgesehen von anderen Gründen, schon aus diesem einen unerlässlich nöthig ist.

Dass überschüssiges Kalihydrat der zersetzenden Wirkung der Alkalisalze beim Glühen bis zur Zerstörung beigemischter organischer Substanzen in der That ganz und gar vorbeugt, wie diess a priori zu erwarten war, ergibt sich aus den folgenden Versuchen, die ich angestellt habe, um mich über die Frage zu belehren.

Es dienten zu denselben:

a) eine Lösung von Jodkalium, im Liter 0,3 Grm. Jodkalium enthaltend;

b) eine Lösung von Chlorkalium, in 10 Th. 1 Th. Chlorkalium enthaltend;

*) Compt. rend. 49. 306; Journ. f. prakt. Chem. 84. 191.

c) eine Lösung von weissem Zucker, in 100 Th. 1 Th. Zucker enthaltend.

1. 50 CC. der Jodkaliumlösung wurden mit einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat versetzt, das ausgeschiedene Jod mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen und nach dem Auswaschen des jodhaltigen Schwefelkohlenstoffs eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron zugefügt bis eben zur Entfärbung. Man verbrauchte 11,20 CC.

2. 50 CC. der Jodkaliumlösung, 10 CC. der Chlorkaliumlösung und 10 CC. der Zuckerlösung wurden zur Trockne gebracht, der Rückstand gelinde, aber doch bis zur vollständigen Zerstörung des Zuckers erhitzt und in dem farblosen wässrigen Auszuge des Rückstandes das Jod bestimmt. Man verbrauchte nur 10,2 und bei einem zweiten, auf ganz gleiche Weise ausgeführten Versuche 10,3 CC.

3. Der in 2. beschriebene Versuch wurde unter Zusatz von 2 und unter Zusatz von 10 Tropfen concentrirter Kalilauge wiederholt. Man gebrauchte jetzt 11,15 und 11,05 CC. der Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Während somit die unter 2. mitgetheilten Versuche einen Mindergehalt von Jod im Verhältniss 112 : 102,5 oder von 100 : 91,5 ergaben, erwiesen sich die Unterschiede im Jodgehalt zwischen den Versuchen unter 3. und 1. als so unbedeutend, dass sie sich schon aus der Schwierigkeit, die Zuckerkohle ganz vollständig auszuwaschen, erklären lassen.

4. Beim Abdampfen von 50 CC. der Jodkaliumlösung mit 10 CC. der Chlorkaliumlösung ohne Zuckerzusatz und mässigem Erhitzen des Rückstandes (wie bei 2. und 3.) wurden nur sehr geringe Jodverluste beobachtet. Bei einem Versuche verbrauchte man zur Entfärbung des jodhaltigen Schwefelkohlenstoffs 11,10, bei einem zweiten 10,85 CC. der Lösung des unterschwefligsauren Natrons. Somit erhöht die Anwesenheit organischer Substanzen die Gefahr des Jodverlustes, wenn Alkalihydrat nicht zugegen ist.

Zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwassern etc.

Von

Demselben.

Im Jahrgange II. pag. 49 dieser Zeitschrift habe ich die Gründe genau und eingehend dargelegt, weshalb das bei Mineralwasseranalysen vielfach übliche Verfahren der Gesammtkohlensäurebestimmung (Fällen mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium und Ammon und alkalimetrische Bestimmung des erhaltenen Niederschlages) ungenaue Resultate liefern kann, und dabei auch der Nothwendigkeit gedacht, das in der Mischung anfangs vorhandene carbaminsaure Ammon durch geeignete Erhitzung vollständig in kohlensaures Ammon überzuführen, um die Kohlensäure gänzlich und ohne Verlust in Gestalt kohlensauren Kalks zu fällen. Ich habe daselbst unter Anderem angeführt, dass eine Flüssigkeit, dargestellt durch Einleiten von Kohlensäure in eine überschüssige Mischung von 2 Vol. wässrigen Ammoniaks (von 0,96 spec. Gew.) und 1 Vol. Chlorbarymlösung (1 Chlorbaryum : 10 Wasser) bei einstündigem Erhitzen auf einem Wasserbade (wobei also die Temperatur der Flüssigkeit noch ziemlich weit vom Siedepunkte bleibt) noch nicht alle Kohlensäure im Niederschlag enthielt (denn eine abfiltrirte Probe trübte sich, als sie zum gelinden Sieden erhitzt wurde), während dieselbe Behandlung bei einer verdünnteren Lösung zur vollständigen Ueberführung genügte.

L. Carius*) hält die Ansicht, dass sich beim Zusammenkommen von Kohlensäure und Ammoniak in wässriger Lösung zuerst carbaminsaures Ammon bilde, eine Ansicht, welche er mit Recht als eine anscheinend sehr verbreitete bezeichnet, für unbegründet und auf einer unvollständigen Kenntniss des carbaminsauren Ammons beruhend, indem er annimmt, dass letztere Verbindung bei Gegenwart von Wasser durchaus nicht bestehen könne. Nach ihm ist der einzige Grund der allmählichen und oft unvollständigen Fällung der Kohlensäure in dem Vorhandensein einer mehr oder weniger grossen Menge von Salmiak zu suchen, indem eine Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak in Wasser sich wie Chlorammonium und Kalkhydrat verhalte.

Ich kann mich mit diesen Ansichten nicht einverstanden erklären, denn sie stehen im Widerspruche mit meinen Erfahrungen, wie sich diess theils aus meinen früher (a. a. O.) gemachten Mittheilungen, theils aus den sogleich zu erwähnenden Versuchen ergibt.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 137. 108.

Zuvor will ich constatiren, dass es mir, wie den Chemikern überhaupt, bekannt ist, dass carbaminsaures Ammon bei Gegenwart von Wasser in kohlensaures Ammon übergeht, auch hinzufügen, dass diese Thatsache nie in Zweifel gezogen worden ist. Damit ist aber die Frage, ob und unter welchen Umständen diese Umwandlung eine vollständige ist, keineswegs entschieden und nur um die letztere handelt es sich hier. — Ebenso will ich — als auf eine allgemein bekannte Thatsache — hinweisen, dass Salmiak amorphen kohlensauren Kalk löst; es ist somit selbstverständlich, dass bei der vorliegenden Frage dieser Factor auch mit in Betracht kommt. Ich werde daher zu zeigen haben, dass letztere Wirkung nicht die alleinige oder auch nur hauptsächliche Ursache der langsamen Fällung ist, welche eine Mischung von Chlorcalcium und wässrigem Ammoniak durch freie Kohlensäure erleidet.

Ich gehe jetzt zu meinen neu angestellten Versuchen über.

Zu denselben diente:

a) reines carbaminsaures Ammon. Dasselbe war unmittelbar nach der Bereitung in trockne Glasröhren gebracht und diese vorsichtig zugeschmolzen worden;

b) eine Mischung von 1 Vol. Chlorcalciumlösung (1 : 10) und 2 Vol. wässrigem Ammoniak von 0,96 spec. Gew. Dieselbe war eben zum Sieden erhitzt, dann filtrirt und abgekühlt worden;

c) eine bei 15° C. gesättigte Lösung von Kohlensäure in Wasser;

d) eine verdünnte Lösung von anderthalbfach kohlensaurem Ammon in kaltem Wasser (etwa 1 : 20);

e) eine Chlorcalciumlösung (1 : 10).

1. Carbaminsaures Ammon wurde in eiskaltem destillirtem Wasser gelöst und zu der ganz frisch bereiteten Lösung Chlorcalciumlösung gesetzt. Die Flüssigkeit blieb anfangs absolut klar und erst allmählich entstand ein Niederschlag, dessen Menge sich beim Stehen vermehrte. — Beim Erwärmen einer Probe der noch klaren Lösung bildete sich sofort ein Niederschlag. — Auch als eine Lösung von carbaminsaurem Ammon mit Wasser von 14° C. bereitet und sofort Chlorcalciumlösung zugesetzt wurde, blieb die Lösung vollkommen klar, sie trübte sich aber rascher als die mit Wasser von 0° bereitete.

2. Carbaminsaures Ammon wurde in eiskaltem destillirtem Wasser gelöst, die Lösung eine halbe Stunde stehen gelassen und dann wie bei 1. mit Chlorcalciumlösung versetzt. Es entstand nunmehr sofort ein Niederschlag.

Aus diesen Versuchen folgt:

a) dass eine frisch bereitete Lösung von carbaminsaurem Ammon

wesentlich verschieden ist von einer solchen, die einige Zeit gestanden hat und somit

b) dass sich das carbaminsaure Ammon in kaltem Wasser anfangs als solches löst und erst allmählich in kohlensaures Ammon übergeht, sowie dass höhere Temperatur diesen Uebergang auf's Wesentlichste beschleunigt, beziehungsweise sofort vollständig herbeiführt.

3. 1 Vol. der Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak wurde mit 2 Vol. der wässrigen Kohlensäure kalt gemischt. Die Flüssigkeit erschien vollkommen klar und blieb so etwa $^1/_4$ Stunde lang, dann trübte sie sich ganz allmählich unter Ausscheidung krystallinischen kohlensauren Kalks, aber noch nach 20 Stunden war die Ausscheidung keineswegs beendigt, denn eine abfiltrirte Probe gab bei gelindem Erhitzen einen starken Niederschlag.

4. 1 Vol. der Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak wurde mit 2 Vol. destillirtem Wasser verdünnt und in die 8° C. warme Lösung ein rascher Strom kohlensauren Gases 5 Minuten lang eingeleitet. — Während dieser Zeit blieb die Flüssigkeit gänzlich klar, dann fing sie an sich zu trüben und die Bildung des sich krystallinisch ausscheidenden kohlensauren Kalks nahm gleichmässig zu. Nach 1 $^1/_4$ Stunden wurden zwei Proben abfiltrirt. Die erste derselben lieferte bei mässigem Erhitzen einen reichlichen Niederschlag, die zweite blieb kalt stehen. Am folgenden Morgen hatte sich darin ein reichlicher Niederschlag gebildet. — Eine von der Hauptmischung nach 20 Stunden abfiltrirte Probe trübte sich beim Erhitzen nicht mehr.

5. Eine nach 20 Stunden Stehens in der Kälte von der in 3. besprochenen Mischung abfiltrirte Probe gab nach Zusatz eines Tropfens der verdünnten Lösung des kohlensauren Ammons in Wasser sofort einen Niederschlag.

6. 1 Vol. der Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak wurde mit 2 Vol. reinem Wasser versetzt und hierzu tropfenweise von der verdünnten Lösung des kohlensauren Ammons gesetzt. Jeder Tropfen erzeugte sofort einen Niederschlag. Die geringe Menge, welche durch 2 Tropfen erzeugt worden war, löste sich beim Umrühren in Folge der Einwirkung des Salmiaks wieder auf, aber schon beim dritten Tropfen entstand eine bleibende Ausscheidung von amorphem kohlensaurem Kalk.

Aus diesen Versuchen folgt:

a) dass Kohlensäure und Ammoniak in kaltem Wasser zusammenkommend sich aufangs nicht zu kohlensaurem Ammon ver-

binden, denn solches verursacht ja in einer vollkommen gleichbeschaffenen Lösung sofort einen Niederschlag;

b) dass man daher entweder annehmen muss, beide Körper existirten anfangs unverbunden neben einander oder aber, es bilde sich beim Zusammentreffen derselben anfangs eine von kohlensaurem Ammoniumoxyd verschiedene, Chlorcalcium nicht fällende Verbindung. Da man nun eine solche Verbindung — das carbaminsaure Ammon — kennt, und da aus Versuch 1. folgt, dass sie in wässriger Lösung eine Zeit lang existiren kann, und dass diese Lösung sich gerade so verhält, wie Wasser, in welchem 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Kohlensäure eben auf einander gewirkt haben, so ist jedenfalls der Schluss zulässig, dass sich beim Zusammentreffen von Kohlensäure und Ammoniak in kalter wässriger Lösung anfangs carbaminsaures Ammon bilde.

c) Dass das bei den Versuchen sich bildende Chlorammonium nicht die eigentliche Ursache der in der Kälte erst nach längerer Zeit und ganz allmählich eintretenden Fällung ist; denn wäre diess die Ursache, so dürfte kohlensaures Ammon ebensowenig als Kohlensäure und Ammoniak einen sofortigen Niederschlag bewirken. Der Versuch 5 aber zeigt, dass ein Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Ammon in einer Flüssigkeit sofort einen Niederschlag gibt, in der neben Chlorcalcium Kohlensäure und Ammoniak in reichlicher Menge (aber noch nicht zu kohlensaurem Ammon verbunden) vorhanden sind, und aus den Versuchen 4. und 6. ergibt sich, dass in gleich beschaffenen und gleich concentrirten, also auch gleichviel Chlorammonium enthaltenden Lösungen von Chlorcalcium und Ammoniak in kaltem Wasser schon eine geringe Menge kohlensauren Ammons sofort einen Niederschlag gibt, während Kohlensäure neben Ammoniak in steigender Menge einwirkend längere Zeit hindurch keine Fällung veranlasst.

Ich muss somit das von mir im zweiten Jahrgange pag. 49 in Betreff der gedachten Bestimmungsmethode Gesagte in allen Theilen aufrecht erhalten. Dass es zweckmässig ist, bei derselben einen grossen Ueberschuss der Mischung von Chlorcalcium und Ammon zu vermeiden, gestehe ich natürlich gerne zu.

Ueber die volumetrische Bestimmung des Eisens mittelst Kupferchlorürs.

Von

J. Hoch und C. Clemm.

C. Winkler veröffentlichte im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 95, p. 417 *), ein neues Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Eisens, welches auf der Reduction von Eisenoxydsalzen durch eine Auflösung von Kupferchlorür beruht und wobei als Indicator für die Beendigung der Reduction die Entfärbung der vorher mit etwas Rhodankalium versetzten Eisenoxydlösung, sowie die bei dem geringsten Ueberschusse von Kupferchlorür in Folge der Bildung von unlöslichem Kupferrhodanür sofort eintretende Trübung der Flüssigkeit benutzt wird.

Das Kupferchlorür soll vor den bisher zum gleichen Zwecke benutzten Reductionsmitteln, Zinnchlorür und Jodkalium, namentlich den Vorzug haben, dass es Eisenoxydsalze auch bei gewöhnlicher Temperatur vollständig und mit theoretischer Genauigkeit reducirt, und dass deshalb bei Anwendung desselben die Manipulation eine einfachere, weniger Uebung und weniger Zeit erfordernde ist.

Auf Veranlassung des Hrn. Geh. Hofrath Fresenius unterzogen wir, zu verschiedenen Zeiten und unabhängig von einander, diese neue Methode einer sorgfältigen Prüfung, deren Resultate sich nachstehend mitgetheilt finden.

Versuchsreihe a.

Bei den folgenden Versuchen wurde eine Eisenchloridlösung verwendet, welche im Liter 10 Grm. reines Eisen enthielt, von der also 10 CC. genau 0,1 Grm. Eisen entsprachen. Die Rhodankaliumlösung wurde durch Auflösen von 1 Thl. reinem Rhodankalium in 19 Thln. Wasser dargestellt, war also nur halb so stark, wie die von Winkler verwendete (zehnprocentige), während die Kupferchlorürlösung genau nach Angabe Winkler's bereitet war. Die Kupferchlorürlösung sowohl wie die Eisenchloridlösung waren sehr stark sauer, und es wurde deshalb nur bei den wenigen Versuchen, bei welchen es ausdrücklich

*) Diese Zeitschrift Bd. IV, p. 423.

angegeben, ausser Wasser auch noch freie Salzsäure zu der zu titrirenden Eisenlösung gesetzt.

Da es sich sehr bald herausstellte, dass die Entfärbung der Flüssigkeit und die Ausscheidung von Kupferrhodanür durchaus nicht unter allen Verhältnissen gleichzeitig eintritt, so wurde als Zeichen der Beendigung der Reduction stets die Trübung der Flüssigkeit durch Kupferrhodanür angesehen, weil das Eintreten dieser Trübung weit leichter zu erkennen ist und weniger durch die verschiedene Concentration der Flüssigkeit verzögert oder verfrüht zu werden scheint, wie die Entfärbung der letzteren.

Die Versuche 7 bis 20 wurden einen Tag später angestellt, wie die ersten 6 Versuche und die Cu_2Cl-Lösung in der Zwischenzeit in einer wohlverschlossenen, nach Winkler's Angabe mit einer Kupferspirale versehenen Flasche aufbewahrt. Sie war während dieser Zeit etwas stärker geworden, wie eine Vergleichung der verschiedenen Resultate zeigt.

Nummer des Versuchs.	Eisenlösung. CC.	Wasser. CC.	Rhodankalium. Tropfen.	Salzsäure. CC.	Kupferchlorür. CC.
1.	10	250	1	—	18,27
2.	10	250	6	—	17,45
3.	10	250	10	—	17,13
4.	10	250	15	—	16,72
5.	10	500	6	—	18,28
6.	10	500	15	—	17,58
7.	10	500	6	—	16,82
8.	10	500	6	—	16,67
9.	10	500	10	—	16,51
10.	10	500	10	—	16,45
11.	10	500	15	—	16,22
12.	10	250	6	—	15,60
13.	10	250	10	—	15,32
14.	10	250	10	—	15,31
15.	10	500	10	50	15,63
16.	10	500	10	50	16,10
17.	10	500	10	50	15,66
18.	10	500	10	—	16,10
19.	10	500	10	—	16,17
20.	10	500	20	50	15,35

Versuchsreihe b.

Bei dieser Versuchsreihe wurde zu den 11 ersten Versuchen eine Eisenchloridlösung verwendet, welche in 10 CC. 0,094 Grm. reines Eisen enthielt, während die bei den übrigen Versuchen benutzte Eisenchloridlösung von etwas grösserem, nicht genau bekanntem Eisengehalte war. Die verwendete Rhodankaliumlösung war zehnprocentig und die Kupferchlorürlösung wurde nach Winkler's Vorschrift frisch dargestellt. Bezüglich des Zusatzes von freier Salzsäure bei den einzelnen Versuchen, sowie bezüglich der Erkennung des Endes der Reduction wurde ebenso verfahren wie bei der Versuchsreihe a.

Die ersten 10 Versuche wurden einen Tag früher angestellt — in der Zwischenzeit war die Kupferchlorürlösung, wie aus einer Vergleichung der Versuche 1 und 2 mit Versuch 11 ersichtlich, etwas stärker geworden.

Nummer des Versuchs.	Eisenlösung. CC.	Wasser. CC.	Rhodankalium. Tropfen.	Salzsäure CC.	Kupferchlorür. CC.
1.	10	250	5	—	13,20
2.	10	250	5	—	13,10
3.	10	500	4	—	14,75
4.	10	500	4	—	14,27
5.	10	250	12	—	13,55
6.	10	250	12	—	13,10
7.	10	500	5	—	15,00
8.	5	50	1	—	6,60
9.	10	100	1	—	12,95
10.	10	100	5	—	12,75
11.	10	250	5	—	12,40
12.	10	250	1	—	15,30
13.	10	250	1	—	14,70
14.	10	500	1	—	16,30
15.	10	500	1	—	15,9
16.	10	250	5	—	14,35
17.	10	250	5	—	14,05
18.	10	500	5	—	15,50
19.	10	500	5	—	15,40
20.	10	250	10	—	13,95
21.	10	250	10	—	13,90
22.	10	500	10	—	15,05

Nummer des Versuchs.	Eisenlösung. CC.	Wasser. CC.	Rhodankalium. Tropfen.	Salzsäure. CC.	Kupferchlorür. CC.
23.	10	500	10	—	15,02
24.	10	250	10	20	14,05
25.	10	500	10	20	14,75.
26.	10	250	10	50	13,65
27.	10	500	10	50	15,10

Bei den Versuchen 12 bis 15 waren, nachdem die Flüssigkeit bereits entfärbt war, noch bis zu 2 CC., bei den Versuchen 16 bis 19 noch bis zu 0,5 CC. Kupferchlorürlösung erforderlich, um eine Trübung von Kupferrhodanür hervorzurufen.

Das Ergebniss der aufgeführten Versuche ist, wenn man es in wenig Worten zusammenfasst, Folgendes: Die beiden Erscheinungen, die als Indicatoren für die Beendigung der Reduction des Eisenchlorids dienen sollen, treten in der Regel nicht gleichzeitig auf, sondern je nach Umständen die eine früher oder später als die andere.

Bei der Titrirung auf Trübung erhält man nur dann brauchbare Resultate, wenn man stets unter ganz gleichen Verhältnissen arbeitet. Der Verbrauch an Kupferchlorür steigt bei gleichem Eisenoxydgehalte mit der Verdünnung der Flüssigkeit und nimmt ab bei vermehrtem Rhodankaliumzusatz, während die Menge der vorhandenen freien Säure, sobald ein gewisses, erforderliches Maass einmal erreicht ist, nicht mehr von wesentlichem Einflusse zu sein scheint. Auch das Titriren auf Entfärbung kann nicht viel bessere Resultate liefern, da die Entfärbung je nach Umständen oft ziemlich lange vor der Trübung der Flüssigkeit eintrat, während in anderen Fällen eine deutliche Trübung auch in der noch nicht entfärbten Flüssigkeit wahrzunehmen war, — da die Entfärbung also nur bei ganz bestimmten Verhältnissen mit der Beendigung der reducirenden Wirkung des Kupferchlorürs zusammenfällt und der Eintritt derselben durch Veränderung dieser Verhältnisse entweder beschleunigt oder verzögert wird. Die vorzeitige Entfärbung der Flüssigkeit hängt jedenfalls mit der von uns beobachteten Thatsache zusammen, dass die blutrothe Farbe einer mit etwas Rhodankalium versetzten Eisenchloridlösung bei Zusatz einer Lösung von Kupferchlorid erst verblasst und bei grossem Ueberschusse schliesslich in eine grüne Färbung übergeht, und dass diese die Reaction auf Eisenoxyd mit Rhodankalium beeinträchtigende Wirkung des Kupferchlorids durch Eisenoxydulsalze noch merklich verstärkt wird.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

A. Forster.

Zur Spectralanalyse. 1. Construction eines Spectroscopes von Hofmann*). Unter den vielen Spectroscopen, welche in neuester Zeit von den verschiedensten Optikern construirt worden sind, zeichnet sich das „Spectroscope à vision directe" von J. G. Hofmann auf das Vortheilhafteste aus. Es wird für die Leser dieser Zeitschrift nicht ohne Interesse sein die Construction dieses sinnreichen Apparates kennen zu lernen. Herr Hofmann hat mir auf meine dessfallsige Bitte mit grosser Bereitwilligkeit eine genaue Zeichnung seines Spectroscopes übersendet und mich so in die Lage versetzt, dieselbe in dieser Zeitschrift veröffentlichen zu können.

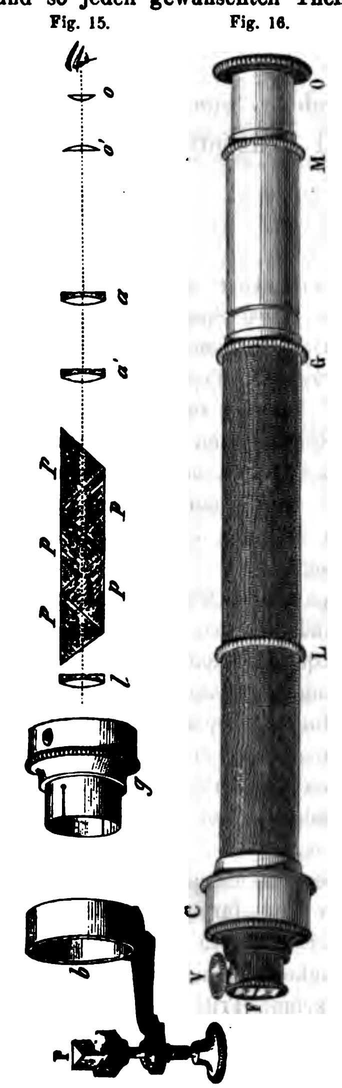
Was die Leistungsfähigkeit des Apparates betrifft, so ist der Berichterstatter im Besitze eines solchen und von den Leistungen desselben sehr befriedigt. Abgesehen von der Bequemlichkeit, welche ein solches gerades Spectroscop bietet, sind die erlangten Spectra sehr scharf und deutlich. So kann man mit Hülfe desselben im Spectrum des Lithions die sehr lichtschwache Linie *Li β* im Orange deutlich sehen. Ein grosser Vorzug scheint es mir auch zu sein, dass man durch die Einrichtung des beweglichen Fernrohres jeden beliebigen Theil des Spectrums in die Mitte des Gesichtsfeldes bringen kann.

Jeder, der sich mit Spectralversuchen beschäftigt hat, weiss welche Schwierigkeit es zuweilen hat, den an und für sich lichtschwachen Theil des Spectrums, welcher im äussersten Roth und Violett liegt, genau zu untersuchen. Die Nothwendigkeit, schief in den Apparat sehen zu müssen, ist dabei sehr unangenehm. Tritt nun gar eine sehr blendende Linie, etwa *Na α*, auf, so kann man darauf verzichten sehr

*) Nach einer brieflichen Mittheilung des Erfinders.

schwache Linien in Roth oder Violett suchen zu wollen. Dieser Uebelstand wird nun durch das Hofmann'sche Spectroscop vollständig umgangen. Da man, wie eben angeführt, das Fernrohr bewegen und so jeden gewünschten Theil des Spectrums in die Mitte des Gesichtsfeldes bringen kann, so ist es leicht eine solche störende Linie ganz zu entfernen, indem man das Fernrohr einfach so einstellt, dass dieselbe ausserhalb des Gesichtsfeldes zu liegen kommt. Wenn auch das von Rexroth*) beschriebene Spectroscop denselben Vortheil gewährt, so würde ich die Hofmann'sche Construction doch der Bequemlichkeit halber vorziehen, denn es ist nicht gerade angenehm, in ein Spectroscop von oben herab sehen zu müssen, wie diess bei demjenigen von Rexroth nöthig ist.

Fig. 15. Fig. 16.



Ein weiterer Vorzug, der meiner Ansicht nach nicht gering anzuschlagen ist, liegt in dem Umstand, dass der ganze Apparat in einer einzigen kleinen Röhre liegt und also für Reisen im höchsten Grade bequem ist.

Wenn ich noch hinzufüge, dass man mit Hülfe des kleinen Spectroscops die Spectra zweier verschiedener Lichtquellen vergleichen kann, so wird man zugeben müssen, dass dasselbe allen gerechten Ansprüchen genügt.

Im Folgenden soll nun die Beschreibung der Construction mit Hinweis auf Fig. 15 und 16 gegeben werden.

Die Strahlen der Lichtquelle fallen durch den Spalt F in den Apparat. Mit Hülfe der Schraube V kann man diesen Spalt je nach Bedürfniss weiter oder enger stellen. Nachdem

*) Diese Zeitschrift Bd. III, p. 443.

die Strahlen den Spalt durchdrungen haben, gelangen sie zu einer bei *L* liegenden achromatischen Linse, welche mit dem Spalt den Collimator bildet. Die so parallel gemachten Strahlen durchdringen hierauf die 5 Prismen von Flintglas, deren Lage man aus Fig. 15 leicht ersehen kann. Das Spectrum wird nun durch das Fernrohr *O M G* vergrössert. Fig. 15 stellt einen Durchschnitt des Apparates dar, in welchem *l* die achromatische Linse bezeichnet, welche bestimmt ist, die durch den Spalt eingedrungenen Strahlen parallel zu machen, *ppppp* sind die Prismen, *a′ a* die beiden Objectivlinsen des Fernrohrs, *o′ o* die beiden Ocularlinsen desselben.

Um sich im Spectrum orientiren zu können, ist in das Fernrohr bei *M* ein in 50 gleiche Theile getheiltes Glasmikrometer eingelegt, dessen Nutzen aber bei Anwendung des beweglichen Mittelstückes *g* (welches erlaubt, das Fernrohr nach Belieben auf die äussersten Enden des Spectrums einstellen zu können) illusorisch wird.

g ist das bewegliche Mittelstück, welches man nach Belieben einschalten oder weglassen kann und dessen einfache Einrichtung wohl ohne Weiteres verständlich ist.

b ist ein Ring, an welchem ein kleines Prisma von Flintglas beweglich angebracht ist. Will man die Spectra zweier Lichtquellen vergleichen, so schiebt man diesen Ring über den Spalt; das kleine Prisma wird dann den Spalt halbiren und die Strahlen einer seitlich aufgestellten Lichtquelle auf ähnliche Weise in den Spalt werfen, wie diess bei dem Bunsen'schen Spectroscope bekannt ist.

Das ganze Instrument befindet sich endlich in einem netten und bequemen Étui.

2. Ueber die Construction von Schwefelkohlenstoff-Prismen zu Spectroscopen von Lewis M. Rutherfurd.*) Bekanntlich ist Schwefelkohlenstoff ausgezeichnet durch sein grosses Dispersionsvermögen bei mässigem Brechungsexponenten. Es ist bekannt, dass Substanzen von grösserem Brechungsexponenten doch ein kleineres Dispersionsvermögen besitzen können, als andere Substanzen mit geringerem Brechungsexponenten. Die Brechungsexponenten des Faraday'schen Glases z. B. sind für alle Strahlen viel grösser als die des Schwefelkohlenstoffes und doch ist das Dispersionsvermögen des letzteren grösser als das des ersteren. Bezeichnen wir als Maass für das Dispersionsvermögen die Differenz der Brechungsexponenten für rothe und violette Strahlen, so erhalten wir folgende Werthe:

*) American Journal of Science and Arts Vol. XXXIX.

	Brechungsexponent für rothe Strahlen.	Brechungsexponent für violette Strahlen.	Differenz.
Faraday'sches Glas	1,7050	1,7651	0,0601
Schwefelkohlenstoff	1,6182	1,7020	0,0838

Das rothe Licht war solches von der Brechbarkeit der Fraunhofer'schen Linie *B*, das violette waren Strahlen von der Brechbarkeit der Linie *H*.

Diese Eigenschaft des Schwefelkohlenstoffs bei mässigem Brechungsexponenten ein sehr grosses Dispersionsvermögen zu besitzen, hat denselben zu einer wichtigen Substanz bei der Construction grösserer Spectroscope gemacht.

Lewis Rutherfurd fand nun, dass die Wirkung eines gut angefertigten, mit Schwefelkohlenstoff gefüllten Hohlprismas unsicher sei und dass dieser Uebelstand von einer Ungleichheit in der Dichte des Schwefelkohlenstoffs abzuleiten ist. Er beobachtete diese Ungleichheit nicht nur bei käuflichem Präparat, sondern auch bei speciell für diesen Zweck umdestillirtem Schwefelkohlenstoff. Man kann diese ungleiche Dichtigkeit auf verschiedene Weise zeigen. Will ein gut dargestelltes Schwefelkohlenstoff-Prisma die Natronlinie nicht mehr zeigen, so genügt ein starkes Umschütteln um diesen Uebelstand auf einige Minuten zu beseitigen, doch fällt es bald in seinen früheren Zustand zurück. — Wenn man die Oeffnung des Prismas bis auf ein kleines Stück im oberen Theil verdeckt und die Natronlinie durch einen Spinnenfaden im Ocularstück halbirt, während alle Theile des Instrumentes fest geklemmt sind, und nun Alles bis auf den untern Theil des Prismas bedeckt, so wird man finden, dass die Natronlinie um eine beträchtliche Strecke gegen das violette Ende des Spectrums verschoben wird. Nicht verwechseln darf man diesen Mangel an Homogenität beim Schwefelkohlenstoff mit der Störung der Dichte durch Temperaturveränderungen. Jener Mangel tritt am stärksten hervor, wenn das Prisma sehr lange in gleichmässiger Temperatur gestanden hat; er scheint eine permanente Eigenschaft gewisser Specimina der Flüssigkeit zu sein. Der Unterschied des Brechungsvermögens der obern und untern Schichten zeigt sich als eine ganz messbare Grösse. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen filtrirt R. mehrere Pfunde Schwefelkohlenstoff in eine hohe Glasflasche, welche am Scheitel einen Stöpsel, am Boden einen Hahnen besitzt. Nach zweitägigem Stehen haben sich die Schichten nach ihrer Dichte geordnet und werden nun die Prismen aus dem Hahne gefüllt, indem man sorgfältig jedes Schütteln vermeidet.

Genaue Messungen ergaben den Brechungsindex für gelbe Strahlen von der Brechbarkeit der Frauenhofer'schen Linie *D* der Schichten am Boden zu 1,62376 und denjenigen der obern Schichten zu 1,62137.

3. Umkehrung der Spectra metallischer Dämpfe. H. G. Madan*) empfiehlt zur Umkehrung der Natriumlinie das folgende Verfahren.

Eine erhitzte eiserne Schale stellt man unter eine mit Sand gesperrte, tubulirte Glasglocke und leitet mit Hülfe einer Röhre, welche durch den Sand hindurchgeführt wird, Sauerstoff in den Apparat. Nun wirft man durch eine in den Tubulus gesteckte Glasröhre Natriumstücke in die heisse Schale. Beobachtet man das sich entzündende, glühende Metall durch einen Spectralapparat, so sieht man ein continuirliches Spectrum, in welchem sich die Natriumlinie *D*, in Folge der in den Natriumdämpfen stattfindenden Absorption, schwarz darstellt.

Wenn auch diese Art den Versuch anzustellen einfacher und bequemer ist als die von Bunsen und die von Roscoe angegebene Methode, so ist sie doch von Lothar Meyer**) noch viel vereinfacht worden. Nach demselben hat man nur nöthig, an freier Luft Natrium in einer flachen eisernen Schale über einer kleinen Gasflamme zu schmelzen. Richtet man ein schräg aufgestelltes Spectroscop auf die glühende Metallfläche, so sieht man, wenn die Flamme klein ist, ein continuirliches Spectrum. Erhitzt man stärker, so bilden sich weisse Dämpfe und sofort tritt die schwarze Linie *D* auf. Oeffnet man den Gashahn endlich so weit, dass die Flamme das Schälchen rings umströmt, so geht die schwarze Linie in die gelbe Natriumlinie über. Leicht gelingt es auch die Flamme so zu reguliren, dass die Linie schwarz mit gelben Säumen erscheint. Es kömmt zuweilen vor, dass beim Schmelzen sich die Oberfläche des Natriums mit einer Haut überzieht, doch kann man diese leicht entfernen, indem man das Natrium von oben mit der abwärts gerichteten Flamme eines Bunsen'schen Brenners erhitzt.

4. Eigenthümliches Verhalten der Erbinerde. Bei ihren Untersuchungen über Erbin und Yttererde entdeckten Bahr und Bunsen***) ein interessantes optisches Verhalten der Erbinerde, welches im Nachfolgenden beschrieben werden soll. Die feste

*) Philosoph. Mag. 29, p. 338.

**) Zeitschr. f. Chem. Jahrg. VIII, p. 464.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 137, p. 13.

Substanz gibt nämlich in einer nicht leuchtenden Flamme erhitzt ein Spectrum mit hellen Streifen, welche intensiv genug sind, um sie zur Erkennung der Erbinerde verwerthen zu können. Wenn man salpetersaure oder oxalsaure Erbinerde stark und anhaltend bei Luftzutritt glüht, so bleibt reine Erbinerde von schwach rosenrother, nicht gelber Farbe zurück, welche in der Weissglühhitze nicht schmilzt. Wird diese Erbinerde als schwammige Masse heftig erhitzt, so leuchtet sie mit intensiv grünem Lichte, und wenn die Temperatur eine bedeutende Höhe erreicht hat, so ist die Erbinerde mit einem grünen Scheine in der Flamme umgeben, der so auffallend ist, dass man glauben könnte, derselbe sei durch eine Verflüchtigung der Substanz bedingt und dieser Dampf veranlasse die hellen Streifen im Spectrum. In der That rührt dieser Schein aber nicht von einer Verflüchtigung der Erbinerde her, sondern ist eine einfache Folge der Irradiation, bedingt durch das ausserordentlich grosse Emissionsvermögen derselben. Es lässt sich diess leicht aus dem Umstande erkennen, dass der Schein sich nach allen Richtungen, nach oben und nach unten gleich weit ausdehnt, was natürlich bei den von Proben in der Flamme aufsteigenden Dämpfen niemals der Fall sein kann. Ein weiterer Beweis für diese Annahme ist noch die Thatsache, dass wenn man die glühende Erbinerde so nahe vor den Spalt des Spectroscopes bringt, dass man ohne das brechende Prisma ein deutliches Bild derselben erhalten würde, man ein schmales continuirliches Spectrum erhält, welches von intensiv hellen Streifen durchschnitten wird, die sich weder nach oben noch nach unten über die Grenze des Spectrums fortsetzen. Bei Körpern nun, welche in der Flamme flüchtig sind und deren Dämpfe ein Spectrum geben, sieht man stets, wenn sie in dieser Weise untersucht werden, unter dem continuirlichen Spectrum der festen Probe die Fortsetzung der Spectrallinien der glühenden Dämpfe. Von eben so grosser Beweiskraft ist folgender Versuch. Man hebe zwischen dem Auge und der glühenden Erbinerde einen Schirm mit schwarzem Rande langsam empor, so wird der über der Probe befindliche Schein sofort verschwinden, wenn man mit dem Schirme die glühende Erde selbst verdeckt. Das Spectrum ist also der festen glühenden Erde eigenthümlich und nicht ihrem Dampfe. Die Erbinerde ist demnach die einzige bekannte Substanz, welche unmittelbar beim einfachen Glühen ein Spectrum mit hellen Streifen gibt. Das Emissionsvermögen der Erbinerde lässt sich bedeutend erhöhen, wenn man die am Platindrath befindliche schwammige Erbinerde mit einer nicht zu concentrirten Phosphorsäurelösung tränkt und glüht. Diese Operation wiederholt man so oft, als noch die Deutlichkeit und

Schärfe des Spectrums vermehrt werden. Man darf dabei eine bestimmte Anzahl von Wiederholungen nicht überschreiten, da sonst die Deutlichkeit des Spectrums wieder abnimmt und man zuletzt ein höchst undeutliches und schwaches Spectrum erhält. Geht durch zu oftes Wiederholen dieser Operation die ganze Masse der Erbinerde in phosphorsaure Erbinerde über, so erhält man eine mehr oder weniger durchsichtige, geschmolzene oder gefrittete Masse, deren Emissionsvermögen nach dem Kirchhoff'schen Theorem natürlich geringer sein muss als das der nicht geschmolzenen, schwammigen Erde.

Man erhält nach der eben beschriebenen Methode ein Spectrum von ausserordentlicher Schönheit, dessen helle Streifen etwa die gleiche Intensität und Deutlichkeit haben wie die grünen Barytlinien.

Von besonderem Interesse ist hierbei der Umstand, „dass man bei Vergleichung der Lichtmaxima der hellen Streifen mit den Lichtminimis der dunkleu, welche die Absorptionsspectren der Erbinerdelösungen zeigen, findet, dass zwischen beiden eine vollkommene Coïncidenz besteht."

Die Erbinerde ist also eine Substanz, welche die Umkehrung der hellen Spectralstreifen in dunkle Absorptionsstreifen auf die einfachste Art auszuführen gestattet. Sie ist ferner ein merkwürdiger Beleg für die theoretisch nicht vorauszusehende Thatsache, dass die Lage der Spectrallinien eines Körpers dieselbe bleiben kann, möge seine Temperatur unter 0° C. liegen oder Tausende von Graden betragen. Die Verfasser haben der Originalabhandlung eine Tafel mit den Spectren, welche eben besprochen worden sind, beigefügt.

5. Beobachtungen über das elektrische Licht in höchst verdünnten Gasen von v. Waltenhofen.*) Unter diesem Titel veröffentlicht der Verfasser eine Reihe interessanter Versuche, deren Hauptresultate hier im Auszug gegeben werden sollen. Die höchsten Verdünnungen wurden mit der Kravogel'schen Luftpumpe erreicht, deren Construction als bekannt vorausgesetzt werden darf.

Als Hauptresultate werden angeführt:

1. Von jedem einzelnen Spectrum erlöschen — in Uebereinstimmung mit der von Plücker aufgestellten Regel — bei zunehmender Verdünnung die weniger brechbaren Streifen früher als die

*) Pogg. Annal. Bd. 126, p. 527.

brechbareren; es ist wahrscheinlich, dass sich diese Reihenfolge bewährt, so wie nicht eine zu geringe relative Helligkeit brechbarerer Spectrallinien eine scheinbare Ausnahme bedingt.

2. Treten mehrere Spectra gleichzeitig auf, so ist die Reihenfolge, in welcher dieselben bei zunehmender Verdünnung angegriffen oder ausgelöscht werden, von den relativen Intensitäten der vorhandenen Spectra, und in sofern von dem Mischungsverhältnisse des glühenden Gasgemenges abhängig.

3. Die Schichtungen des elektrischen Lichtes, welche bei zunehmender Verdünnung immer weiter auseinander rücken, werden bei noch höheren Verdünnungen unregelmässig und intermittirend um dann allmählich zu verschwinden, indem sie sich in einen continuirlichen Lichtstrom auflösen, der endlich selbst erlischt.

4. Die Verdünnung, bei welcher die Entladung erlischt, ist auch von der Wahl der Elektroden abhängig. Wird die Entladung zwischen Spitzen eingeleitet, so wird dieselbe auch bei mehr als zwanzigtausendfacher Verdünnung nicht aufhören.

v. Waltenhofen ist nun der Ansicht, dass sich unter Voraussetzung der beiden ersten Sätze über die zusammengesetzte Natur eines gasförmigen Körpers in gewissen Fällen entscheiden lasse. Zeigt sich z. B. bei der Beobachtung eines Spectrums bei fortgesetzter Verdünnung, dass eine Spectrallinie von grösserer Brechbarkeit, selbst bei gleicher oder grösserer Helligkeit im Vergleich mit einer andern, weniger brechbaren, doch früher verschwindet als diese, so muss man im Einklang mit den obigen Sätzen annehmen, dass das Spectrum eine Uebereinanderlagerung mindestens zweier, verschiedenen materiellen Trägern angehöriger Spectra sei. Diess würde natürlich auf die zusammengesetzte Natur des untersuchten Gases schliessen lassen.

Aus der Beobachtung des Spectrums des Stickstoffs, in welchem die violetten Streifen früher erlöschen als manche weniger brechbare (blaue und auch grüne) von kaum grösserer Helligkeit zieht W. einen interessanten, wenn auch vielleicht etwas kühnen Schluss, indem er sagt: Die Entdeckung dieser Thatsache macht die Zusammengesetztheit des Stickstoffes sehr wahrscheinlich.

Ueber einige eigenthümliche Erscheinungen, welche die Wasserstoffgasflamme zeigt. W. F. Barett*) hat beobachtet, dass sich, wenn man die Wasserstoffgasflamme in Berührung mit verschiedenen Substanzen

*) Journ. de Chim. méd. 1866, p. 66.

bringt, um die Flamme herum und auf der Oberfläche der betreffenden Substanzen eine ziemlich intensiv blaue Färbung zeigt. Nach langem vergeblichem Forschen nach dem Grunde dieser Erscheinung fand der Verfasser, dass Körper, welche kurz vor dem Versuche zum Rothglühen erhitzt worden waren, die Färbung nicht zeigten. Hieraus ging hervor, dass entweder eine organische Substanz oder ein flüchtiger Körper diese Erscheinung verursache. Endlich fand Barett, dass der Schwefel die färbende Substanz sei und dass dieses Element verbreiteter in der Luft der „Laboratorien zu London" (dort sind seine Versuche angestellt worden) vorkomme, als man glaubt. Wir haben übrigens hierin eine einfache und empfindliche Methode den auf festen Körpern in Form von unsichtbarem Staub abgelagerten Schwefel zu erkennen. Jeder Körper, den man einige Zeit der Luft „in London" ausgesetzt hat, gibt diese blaue Färbung in Berührung mit einer Wasserstoffgasflamme. Ferner fand B., dass das Zinn eine eigenthümliche Wirkung auf die Wasserstoffgasflamme äussert. Lässt man auf Zinn eine solche Flamme wirken, so erscheint ein brillanter scharlachrother Flecken, der umgeben ist von einem schön grünen Ringe. Mit Hülfe dieser Erscheinung kann man, vorausgesetzt dass das Zinn die einzige Substanz ist, welche diese Erscheinung hervorbringt, die geringsten Spuren Zinn im Zink, Blei, Kupfer etc. nachweisen. Kein anderes Gas zeigt, in Berührung mit Zinn brennend, diese Färbung. Mehrere Körper, wie z. B. der Marmor, der Gyps, der Granit, der Sand zeigen nach dem Erhitzen in einer Wasserstoffgasflamme, wenn man diese plötzlich auslöscht, ein phosphorescirendes Bild derselben. Unter diesen Umständen zeigt die Kreide zuerst ein grünliches Phosphoresciren, welches sich in dem Maasse in grünes Licht verwandelt, als der kohlensaure Kalk in Aetzkalk verwandelt wird.

Schmelztiegel von Magnesia. Diese Tiegel wurden zuerst, vor etwa 20 Jahren von Thilorier zum Schmelzen von Platin angewandt; sie scheinen dann mehr oder weniger in Vergessenheit gerathen zu sein, bis sie in der neueren Zeit wieder von einigen französischen Chemikern warm empfohlen wurden.

Caron *) erklärt, dass sich Tiegel von Magnesia leicht durch Compression darstellen lassen; die so hergestellten Tiegel zeichnen sich durch grosse Dauerhaftigkeit und Unschmelzbarkeit aus. Caron hat derartige Tiegel seit 3 Jahren im Gebrauch, und trotzdem dass sie

*) Compt. rend. LXII, p. 298.

der Luft und der Feuchtigkeit ausgesetzt waren, widerstehen sie doch dem Feuer ohne sich zu contrahiren oder sonst in einer nachtheiligen Weise zu verändern. Ein grosser Vorzug dieser Tiegel besteht darin, dass sie mit dem Eisenoxyde keine schmelzbare Verbindung liefern, wie diess die kieselsäurehaltigen Tiegel thun; daher werden dieselben zu metallurgischen Zwecken besonders empfohlen. Saint-Claire-Deville berichtet auch, dass diese Tiegel täglich in seinem Laboratorium angewendet werden und dass er gar nicht alle Dienste beschreiben könne, welche ihm dieselben leisten.

Methode und Apparat zur Dampfdichtebestimmung von A. Graf Grabowski.*) Die sonst so vorzügliche Methode Gay-Lussac's zur Bestimmung der Dampfdichte gestattet bekanntlich nur die Anwendung einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur. Natanson **) hat versucht, die Gay-Lussac'sche Methode in der Weise zu modificiren, dass sie auch für höhere Temperaturen angewendet werden könne, doch scheint seine Modification in praxi wenig Eingang gefunden zu haben. In neuester Zeit hat nun Grabowski eine Methode und einen Apparat zur Dampfdichtebestimmung beschrieben, welche das ganze Verfahren vereinfacht und von manchen Fehlerquellen befreit, oder dieselben doch innerhalb enger Grenzen hält.

Als Dampfdichte oder das spec. Gewicht der Dämpfe bezeichnet man das Gewichtsverhältniss derselben zur Luft bei gleichem Volumen. Grabowski ist daher der Ansicht, „dass die Dampfdichten am Einfachsten und Genauesten erhalten werden, wenn man ein Volumen des zu untersuchenden Dampfes direct unter möglichst gleichen Verhältnissen der Temperatur und des Druckes mit einem Volumen Luft vergleicht.“

Setzen wir

P = Gewicht eines Volumens Luft V.

P_1 = Gewicht eines Körpers, dessen Dampf unter denselben Verhältnissen das Volumen V_1 einnimmt, so erhalten wir für das spec. Gewicht

$$s = \frac{P_1 \, . \, V}{P \, . \, V_1};$$

ist ferner, für den Fall dass sie dabei nicht unter gleichem Drucke stehen,

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 138, p. 174.

**) Ebendaselbst Bd. 98, p. 301.

H = Druck der auf V lastet,
H_1 = Druck der auf V_1 lastet,
so erhalten wir

$$s = \frac{P_1 . V . H}{P . V_1 . H_1}.$$

Diese Werthe können nun bei Anwendung des zu beschreibenden Apparates für niedere und höhere Temperaturen leicht festgestellt werden.

Es ist bekannt, dass man bei Anwendung der Gay-Lussac'schen Methode mit demselben Quantum Substanz eine Reihe von Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen machen kann, und dass ferner diese Methode auch bei nicht ganz reinen Substanzen verhältnissmässig genauere Resultate liefert, als die von Dumas vorgeschlagene. Es ist daher die von Grabowski zur Vereinfachung und zur Verallgemeinerung dieser Methode unternommene Arbeit im höchsten Grade dankenswerth.

Lassen wir den Verfasser seine Modificationen mit eigenen Worten beschreiben:

„Ein Blick auf die beigegebene Zeichnung (Taf. IV) lässt die Construction des Apparates leicht erkennen. Die beiden Röhren (Fig. IV Vorderansicht und Fig. V Seitenansicht), deren jede auf der innern Seite eine Volums-, auf der äussern eine Längstheilung nach Millimetern besitzt, werden, von einem Halter getragen, in dem aus Eisenblech gefertigten Ofen (Fig. I) durch Gas, welches aus einem auf einem Stiel verschiebbaren Brenner (Fig. X) strömt, erhitzt. (Er hat die Einrichtung gewöhnlicher Bunsen'scher Brenner, die auf einem halbringförmigen Rohre *v* aufgesetzt sind. Je zwei der oben etwas umgebogenen Kamine sind zusammengekoppelt. In der Zeichnung sind die letzten zwei abgenommen und in Fig. XI vergrössert dargestellt.) Der Ofen ist also eine Art Luftbad. Fig. III zeigt ihn im Durchschnitt. Der Raum *o* zwischen den Wänden *aa* ist mit Asche gefüllt. Die vordere Beobachtungsspalte ist mit einem Glasstreifen verschlossen; in der hinteren kann der Brenner auf und ab bewegt werden, wie Fig. III zeigt.

Die innere Wand *b* des Ofens, innerhalb deren sich die Röhren befinden, ist, um das Ablesen zu erleichtern, mit Kalk ausgeweisst. Der Boden des Ofens (Fig. II) hat einige Ausschnitte *c*, *c*, *c*, *c*, für den Luftwechsel. Das Ganze ruht auf einem festen eisernen Dreifusse *e*. Was die Grössenverhältnisse anbetrifft, zeigen Fig. I—V, X u. XI den Ofen, die Röhren und den Brenner in $^1/_5$ der natürlichen Grösse; der Ofen hat eine Höhe von 50 Cm. bei 18 Cm. für den äussern Durchschnitt und 7 Cm. für den des Luftbades *v*. Die Röhren *f* und *g*

sind ganz gleich weit im Durchmesser von etwa 1,8 Cm. bei einer Länge von 50 Cm. für *f* und 49 Cm. für *g* zu nehmen. Fig. VI—IX stellen in natürlicher Grösse im Profil und Grundrisse den seiner Bestimmung entsprechend geformten Eisenblock *i*, die beiden Spangen *l*, *l*, und den diese drei Stücke verbindenden 75 Cm. langen viereckigen Eisenstab *k* dar.

Die längere für die Luft bestimmte Röhre *f* wird auf gewöhnliche Weise mit Quecksilber gefüllt und in die Schale *s*, in die man zuvor etwa 6 Cm. hoch Quecksilber gegossen hat, aufgestellt. Möglichst luftfrei wird nun die kürzere, für die Substanz bestimmte Röhre *g*, bis auf etwa 1 Cm. mit Quecksilber gefüllt, das die gewogene Substanz enthaltende Glaskügelchen*) hineingelegt und ein fester, durchbohrter Kork *h* darauf gesteckt. Derselbe ist, was seine Dimensionen anbetrifft, so genommen, dass durch den herausstehenden Theil desselben die Länge der beiden Röhren, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, ausgeglichen wird. Beim Hineindrücken des Korkes wird das Substanzkügelchen in das Quecksilber luftfrei getaucht und steigt beim Aufstellen der Röhre in deren obern Theil. Sie wird nun in die Schale gesetzt und mit Quecksilber abgesperrt.

Jetzt wird der Eisenstab *k*, an dem man die beiden Doppellspangen *ll* möglichst hoch geschoben, mit der untern Spitze in ein in der Mitte der Schale *s* sich befindendes Grübchen eingesetzt, die beiden Röhren auf den Block *i* in die für sie bestimmten Vertiefungen *mm* gebracht, die beiden Spangen auf sie geschoben und die eine ziemlich unten, die andere oben mit dem Schräubchen an den Stab befestigt, wodurch die Röhren einen vollständig festen und sichern Stand erhalten. An das obere Spangenschräubchen hängt man ein möglichst kurzes Thermometer, wenn man nicht weit über 300° C. zu erhitzen gedenkt, und ungefähr wissen will, bei welcher Temperatur die Dampfdichtebestimmung gemacht worden.**) Sonst leistet die Luftröhre zugleich den Dienst eines Luftthermometers.

---

*) Bei der angegebenen Dimension der Röhren sind je nach der Flüchtigkeit der Substanz und je nach der Temperatur, bis zu der man gehen will, 30—100 Mgrm. Substanzgewicht zu nehmen.

**) Verf. überzeugte sich durch Thermometer, dass während des Versuches in gleichen Höhen eine ganz gleiche Temperatur in den Röhren herrscht, während in verschiedenen Höhen merkliche Differenzen wahrnehmbar sind. Solche Differenzen in verschiedenen Höhen können aber auf die Richtigkeit der Methode von keinem Einfluss sein.

Nachdem der Dreifuss *e* so gestellt worden, dass die Schale *s* sammt dem die Röhren tragenden Gestell in dessen Mitte zu stehen kommt, wird der Ofen darüber geschoben, so dass der Eisenstab *k* mit seiner Spitze durch die dazu bestimmte Oeffnung *u* heraustritt und ersterer auf den Dreifuss *e* zu ruhen kommt. Die Schale *s* wird nun sammt den Röhren, wenn es nothwendig ist, mittelst untergelegter Brettchen um so viel höher gestellt, als das obere Knie des Eisenstabes *k* es erlaubt; zugleich werden durch Verschieben der Schale die Röhren in eine vollständig senkrechte Lage gebracht.

Der Gasbrenner, der zuvor in den Ofen so gesteckt worden, dass sein Stiel aus der hintern Spalte hervorragt (Fig. III), wird auf seinen Halter gesetzt und so hoch festgeschraubt, dass seine Flamme etwa 5 Cm. unterhalb der Röhren den Ofen bespült. Um letzteren vor der Abkühlung mehr zu schützen, wird eine durchlöcherte Blechplatte aufgelegt, so wie auch der Schieber *d*, so viel der Stiel des Brenners es erlaubt, heruntergelassen.

Man stellt sich jetzt vor die Beobachtungsspalte und dreht mit der Hand ab und zu den die Röhren tragenden Eisenstab, damit sie gleichmässig erhitzt werden. Um bequem mit der Hand hineinlangen zu können, muss ein Zwischenraum von etwa 6 Cm. zwischen dem Oberrand der Schale und dem Ring des Dreifusses gelassen werden.

Bald sieht man das Glaskügelchen platzen und die Dämpfe der Substanz die Quecksilbersäule herabdrücken. In dem Maasse, als man mit dem Gasbrenner tiefer rückt, wobei jedoch die Flamme stets unter dem Niveau des Quecksilbers das Luftbad *b* bespülen muss, nehmen die Dämpfe ein grösseres Volumen ein. Hat die Substanz bereits vollständig die Dampfform angenommen, so fängt man an die Luft in die für sie bestimmte Röhre *f* hineinzulassen, was ganz leicht mittelst des Fig. XII in der Hälfte der natürlichen Grösse dargestellten kleinen Apparates ausführbar ist.

r ist ein etwa 1,5 Cm. weites und 4 Cm. langes Kautschukrohr, das an beiden Enden mit gut schliessenden Korken versehen ist, in die ihrerseits von der einen Seite ein enges, in eine umgebogene Spitze ausgezogenes Glasröhrchen *p*, von der andern ein ebensolches kürzeres, gerades *q*, auf das ein Kautschukröhrchen *t* genau passt, gesteckt sind.

Fährt man mit der Glasröhre *p* von unten in die Luftröhre und drückt mit der einen Hand das Kautschukrohr *r* zusammen, während man mit der anderen das Kautschukrohr *t* fest zusammenpresst, so wird die in der Röhre *r* enthaltene Luft in die Luftröhre überge-

führt. Hört der Druck auf die beiden Kautschukröhren auf, so tritt äussere Luft in sie hinein, die man wieder in die Luftröhre hineinpresst, was man so lange wiederholt, bis das Luftvolum möglichst gleich dem Dampfvolum ist.*) Dieses ist leicht zu erzielen, da man es in seiner Gewalt hat, nicht über ein Zehntel CC. Luft auf einmal hineinzulassen.**)

Man kann nun anfangen, die Volumverhältnisse der Substanzdämpfe und der Luft zu notiren. Da man möglichst gleichzeitig beide Volumina zu bestimmen hat, so muss man beide Röhren so stellen, dass die Volumscalen nebeneinander zu stehen kommen, so wie vor jeder Ablesung die Röhren nebst ihrem Gestell einigemale herumgedreht werden müssen, um die Gleichmässigkeit der Temperatur in beiden zu sichern.

Nach jeder Volumsnotirung wird auch die Quecksilbersäule, unter deren Druck sie stehen, bestimmt, indem an der Millimeterscala die Höhe der Säule über dem Niveau in der Schale abgelesen und vermerkt wird."

Man macht nun eine Reihe von Volumsnotirungen und zwar bei verschiedenen Temperaturen, indem man mit Hülfe der Gasflamme die Temperatur steigert oder vermindert. Nach dem Auslöschen der Flamme vermerkt man den herrschenden Barometerstand. Mit Ausnahme des Gewichtes der verwendeten Luft, welches man erst berechnet, wenn dieselbe die Temperatur der Umgebung angenommen hat, sind jetzt alle Daten zur Bestimmung des specifischen Gewichtes gegeben.

Der Ofen wird nach beendigtem Versuch, um die Abkühlung zu beschleunigen, abgenommen und die Röhren mit Hülfe von Klemmen in ihrer verticalen Lage erhalten.

Sobald die Luft und das absperrende Quecksilber die Temperatur der Umgebung angenommen haben, notirt man das Volum der Luft, die Höhe der Quecksilbersäule über dem Niveau in der Schale, und den herrschenden Barometerstand. (Für den Fall, dass sich letzterer verändert haben sollte.)

---

*) Je genauer diese Bedingung erfüllt wird, um so schärfer fallen die Resultate aus.

**) Will man getrocknete Luft anwenden, so verbindet man die Kautschukröhre *t* mit einem Gasometer, das dieselbe enthält. Zweckmässig würde auch der Hlasiwetz'sche Apparat zum Ueberführen bestimmter Gasvolumina (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 97, p. 241) gebraucht werden können.

Man kann nach dem Erkalten der Substanzröhre sehen, ob das Quecksilber luftfrei gewesen ist und den durch die Luftblase entstehenden Fehler corrigiren, indem man das Volum der Luftblase bei der beobachteten Temperatur von dem Dampfvolum abzieht. Hat man nur wenig Substanz zu dem Versuche genommen, so darf man diese Correction nicht vernachlässigen, da der durch die Luftblase bedingte Fehler unter diesen Verhältnissen von Bedeutung werden kann. Für den Fall, dass die Substanz eine höhere Temperatur ohne Zersetzung nicht zu ertragen vermag, könnten die Zersetzungsproducte, falls sie sich beim Sinken der Temperatur nicht wieder vereinigt hätten, nach dem Erkalten gemessen und weiter untersucht werden. Nähme man Röhren von über 760 Millim. Länge, so könnte man, wie Wanklyn jüngst vorgeschlagen *), Dampfdichtebestimmungen bei sehr vermindertem Drucke ausführen.

Nach der Gleichung

$$s = \frac{P_1 \, . \, V \, . \, H}{P \, . \, V_1 \, . \, H_1}$$

kann man nun das spec. Gew. berechnen. P_1, V, V_1 werden direct bestimmt. P (das Gewicht der verwendeten Luft) findet man, indem man die Luft erst die Umgebungstemperatur annehmen lässt, darauf ihre Temperatur und den Druck unter dem sie steht bestimmt, dann das Gewicht eines CC. Luft unter diesen Verhältnissen berechnet; wenn man diese Zahl mit der Anzahl der gemessenen CC. multiplicirt, so erhält man das gesuchte Gewicht P.

Subtrahirt man die Quecksilbersäulen h und h_1, unter deren Druck die Luft und der untersuchte Dampf bei jeder Notirung gestanden, von dem herrschenden Barometerstande, so findet man die Grösse H und H_1. Die Höhe der Quecksilbersäulen h und h_1 kann man direct an der Millimetertheilung jeder Röhre ablesen.

Nun wiegt

$$1 \text{ CC. Luft} = \frac{1{,}293187 \, (B_0 - H_0)}{760 \, . \, (1 + 0{,}003665 \, . \, t^0)} \text{ Milligrm.}$$

Folgende Tabelle enthält für die Temperatur zwischen 10—25° C.

$$\text{den Werth } \frac{1{,}293187}{760 \, . \, (1 + 0{,}003665 \, . \, t^0)}.$$

Man hat daher den der Temperatur entsprechenden Werth aus der Tabelle nur mit $B_0 - H_0$ zu multipliciren, um das Gewicht eines

*) Chem. Centralbl. 1865, p. 918.

CC. Luft unter dem Druck und der Temperatur, unter denen er gemessen, zu erhalten.

t°	Coefficient.	t°	Coefficient.	t°	Coefficient.	t°	Coefficient.
10	0,001641	14	0,001619	18	0,001596	22	0,001575
11	0,001636	15	0,001613	19	0,001591	23	0,001569
12	0,001630	16	0,001607	20	0,001585	24	0,001564
13	0,001624	17	0,001602	21	0,001580	25	0,001559

Da es auf das Verhältniss $\frac{h}{h_1}$ ankommt, so wäre man genöthigt eine Correctur anzubringen, wenn der Unterschied zwischen den beiden Säulen gross wäre. Diese Correctur bezüglich des Temperaturunterschiedes kann sich jedoch nicht auf die ganzen Säulen, sondern nur auf den Theil $h - h_1$ (wenn $h > h_1$) beziehen; man hat es aber beim Experimentiren vollständig in seiner Gewalt h und h_1 sehr nahe gleichzustellen. Beträgt der Höhenunterschied der beiden Quecksilbersäulen 10 Millim., so würde sich bei der Berechnung der Dampfdichte, bei Vernachlässigung der Correctur für den Temperaturunterschied beider Säulen, selbst bei höherer Temperatur im Schlussresultate nur ein Fehler von etwa $^1/_{1000}$ herausstellen. Eine solche Differenz dürfte man wohl unberücksichtigt lassen.

Daher zieht man einfach die direct abgelesenen Quecksilbersäulen h und h_1 vom corrigirten oder nicht corrigirten herrschenden Barometerstand (B) ab, wobei man erhält

$$B - h = H \text{ und } B - h_1 = H_1 \text{ *}).$$

Sind die Quecksilbersäulen h und h_1 ganz gleich, so ist auch $H = H_1$ und, wenn die beiden Röhren gleich weit sind, auch $V = V_1$ daher $\frac{V \cdot H}{V_1 \cdot H_1} = 1$; demnach, da $S = \frac{P_1 \cdot V \cdot H}{P \cdot V_1 \cdot H_1}$ ist, in diesem Falle $S = \frac{P_1}{P}$ und es muss die Dampfdichtebestimmung, wenn die Substanz

*) $\frac{P_1}{P}$ bleibt für alle Notirungen constant und nur $\frac{V \cdot H}{V_1 \cdot H_1}$ wechselt; man verwendet daher zweckmässig die Zeit, während deren die Substanzröhre sich abkühlt, um letzteren Werth für jede Notirung auszurechnen, der dann mit dem Werthe $\frac{P_1}{P}$ multiplicirt wird.

richtig gewogen und die Volumina richtig abgelesen wurden, ganz genau ausfallen. Wenn es auch nicht immer möglich ist, das die Genauigkeit bedingende Verhältniss vollkommen herzustellen, so ist es doch jedenfalls möglich, den Fehler in sehr engen Grenzen zu halten.

Schliesslich zeigt der Verf. noch an folgendem Beispiel, auf welche Weise man am zweckmässigsten die Notirungen aufschreibt und zusammenstellt.

Dampfdichtebestimmung des Xylylalkohols.

Substanzgewicht P_1 = 36,2 Mgrm.

Auf 0° corrigirter Barometerstand B = 710,0 Millim.

Notirungstabelle.

T°	Luftröhre V	Luftröhre h	Luftröhre $\frac{H}{B-h}$	Substanzröhre V_1	Substanzröhre h_1	Substanzröhre $\frac{H_1}{B-h_1}$	$\frac{V_1 . H}{V_1 . H_1}$	$\times \frac{P_1}{P} =$	S
220	26,0	356	354	25,7	357	353	1,015	4,151	4,213
230	26,3	355	355	26,1	356	354	1,011	4,151	4,197
240	26,7	353	357	26,4	354	356	1,014	4,151	4.209
250	27,2	351	359	26,9	352	358	1,014	4,151	4,209
260	27,6	350	360	27,3	351	359	1,014	4,151	4,209
270	28,0	348	362	27,7	349	361	1,014	4,151	4,209
280	28,5	346	364	28,2	348	362	1,016	4,151	4,217
290	28,8	345	365	28,6	346	364	1,010	4,151	4,193
280	28,4	346	364	28,2	348	362	1,013	4,151	4,205
270	28,0	348	362	27,8	349	361	1,010	4,151	4,193
260	27,7	349	361	27,3	351	359	1,020	4,151	4.234
250	27,2	351	359	26,8	353	357	1,021	4,151	4,238

Erkaltetes Luftvolum 17,1 CC. bei 17° C. und 391,6 Millim. auf 0° reducirtem Quecksilberstand in der Röhre.

Barometer 710,0 Millim.

Quecksilberstand in der Röhre 391,6 »

Druck 318,4 Millim.

Gewicht eines CC. Luft für diesen Druck und 17° C. = 0,510 Milligramm.

Gewicht der Luft: P = 17,1 × 0,510 = 8,271 Milligramme.

Hieraus $\frac{P_1}{P}$ = 4.151.

Gefundenes spec. Gewicht im Mittel von 12 Notirungen 4,211. Theoretisches spec. Gew. 4,215.

Folgende Resultate wurden mit Hülfe der eben beschriebenen Methode erhalten.

Phenylalkohol: gefunden 3,202; 3,226; 3,237; 3,228; 3,241; 3,239; 3,236, 3,233; 3,231. Im Mittel 3,230. Theoretische Dampfdichte 3,248.

Benzol: gefunden 2,672; 2,675; 2,672; 2,683; 2,690; 2,689; 2,678; 2,675. Im Mittel 2,679. Theoretische Dampfdichte 2,695.

Benzaldehyd: gefunden 3,653; 3,649; 3,654; 3,660; 3,657; 3,659; 3,655; 3,655; 3,658; 3,657. Im Mittel 3,656. Theoretische Dampfdichte 3,662.

Aus diesen Zahlen erhellt zur Genüge die grosse Genauigkeit, deren die Methode fähig ist. Sie kann natürlich nur für Substanzen angewendet werden, welche vom Quecksilber nicht zersetzt werden.

Grabowski schlägt für solche Körper folgende Modification der Dumas'schen Methode vor. Der mit trockener Luft gefüllte Ballon wird im Oelbad auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, zugeschmolzen und nach der Erkaltung gewogen. Dieselbe Procedur nimmt man mit dem mit Dampf gefüllten Ballon vor.

Ist der Rauminhalt des Ballons und hieraus sein luftleeres Gewicht (G_0) bekannt und zieht man dieses von dem Gewichte des mit Luft gefüllten Ballons (G) und von dem des mit Dampf gefüllten (G_1) ab, so erhält man (vorausgesetzt, dass der Barometerstand sich während der Dauer des Versuches nicht geändert hat) das spec. Gew. der untersuchten Substanz aus der Gleichung:

$$S = \frac{G_1 - G_0}{G - G_0}.$$

Löslichkeit einiger Metalloxyde in geschmolzenen ätzenden Alkalien von St. Meunier.*) Einige Metalloxyde haben die Eigenschaft sich in geschmolzenem Aetzkali leicht zu lösen. Derartige Metalloxyde sind Quecksilberoxyd, Wismuthoxyd, Cadmiumoxyd. Wenn man in geschmolzenes Aetzkali Quecksilberoxyd einträgt, so löst sich dasselbe leicht und ohne Gasentwickelung auf. Die Lösung ist bei Anwendung von reinem Material farblos, im andern Falle mehr oder we-

*) Compt. rend. 60. 557.

niger grün gefärbt. Die Menge des gelösten Quecksilberoxydes ist sehr bedeutend, doch kann man dieselbe nicht genau bestimmen, weil in dem Maasse, als die Menge des gelösten Quecksilberoxydes steigt, sich die Temperatur der Lösung erhöht; hierbei entweicht Sauerstoff und alles neu hinzugefügte Quecksilberoxyd ersetzt immer nur das zerstörte. Die Masse wird hierbei gelb und immer dickflüssiger. Will man ein Product von constanter Zusammensetzung erhalten, so schmelzt man Kali in einer Silberschale und trägt, ehe alles Kali geschmolzen, das Quecksilberoxyd ein, jedoch viel weniger als zur Sättigung des Kalis nothwendig ist. Man lässt, wenn alles Quecksilberoxyd gelöst ist, langsam erkalten. Die erkaltete Masse zeigt eine violettbraune Farbe. Man behandelt sie mit so viel Wasser als zur Lösung des überschüssigen Kalis erforderlich ist. Hierbei erhält man ein violettes und ein viel leichteres grünlich-graues Pulver, welche sich durch Decantation von einander trennen lassen; man trocknet sie dann auf unglasirtem Porzellan. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheint das violette Pulver zum grössten Theil aus durchsichtigen Krystallen bestehend, das grünlich-graue dagegen amorph. Die Zusammensetzung beider Körper ist nicht bekannt.

Durch anhaltendes Waschen wird das violette Pulver zersetzt, doch genügte selbst ein vierstündiges Kochen mit destillirtem Wasser nicht, ihm alles Kali zu entziehen. Verf. schlägt vor, das beigemengte Kali durch absoluten Alkohol oder dadurch zu entfernen, dass man die Verbindung etwas an der Luft zerfliessen lässt, nur ist es bei der letzteren Behandlungsweise sehr schwierig, den beigemengten grünen Körper zu entfernen.

Wird die Lösung des Quecksilberoxydes in Aetzkali tropfenweise in Wasser gegossen, so scheidet sich ein gelber, stets kalihaltiger, dem Quecksilberoxyd sehr ähnlicher Niederschlag ab, welcher sich in seinen Eigenschaften dem grünen Körper nähert. Derselbe wird auch erhalten, wenn man die Lösungen längere Zeit im Schmelzen erhält. Es ist hierbei gleichgültig, ob man rothes oder gelbes Quecksilberoxyd anwendet. Nimmt man Aetznatron statt Aetzkali, so erhält man bei gleicher Behandlung ein orange-braunes, krystallinisches Pulver.

Wie vorhin schon angeführt, löst sich auch Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd leicht in geschmolzenem Aetzkali und Aetznatron. Bei Anwendung von Wismuthoxyd muss man sehr vorsichtig operiren, indem sich dasselbe hierbei leicht höher oxydirt. Man erhält grauweisse, krystallinische Pulver. Cadmiumoxyd bildet graue, amorphe Verbindungen.

Ueber Löslichkeitsverhältnisse isomorpher Salze und ihrer Gemische. v. Hauer *) veröffentlichte eine sehr interessante Abhandlung über Löslichkeitsverhältnisse, deren Hauptresultate hier kurz angeführt werden sollen.

Bringt man irgend eine gesättigte, wässerige Salzlösung mit einem zweiten Salze in Berührung, so ist ein wesentlicher Unterschied bemerkbar, je nachdem das bereits in Lösung befindliche Salz mit jenem, welches der Flüssigkeit neu hinzugefügt wird, isomorph ist oder nicht.

v. Hauer ist der Ansicht, dass wohl kein Fall bekannt sei, in welchem eine in Wasser lösliche Verbindung, in die gesättigte Lösung einer zweiten mit ihr nicht isomorphen Verbindung gebracht, völlig unangegriffen bliebe, wenn auch erstere schwerer löslich ist wie die letztere. **) Von zwei nicht isomorphen Salzen vermag keines das zur Lösung des einen erforderliche Wasserquantum derart zu binden oder zu erfüllen, dass hierdurch die Löslichkeitscapacität dieser Flüssigkeitsmenge für das andere völlig aufgehoben erschiene.

Ein hiervon abweichendes Verhalten zeigt eine Lösung eines Salzes gegen ein anderes isomorphes Salz. Es ist eine bekannte Thatsache, dass ein Krystall, in die gesättigte Lösung eines isomorphen Salzes gebracht, unmittelbar fortwachsen kann ohne vorher von der Flüssigkeit angeätzt zu werden. Diess beweist auf das Unwiderleglichste, dass die Gegenwart des einen Salzes in der Flüssigkeit, dieser das Vermögen von dem andern noch etwas aufzulösen in manchen Fällen ganz benehmen kann. Sogar ein Krystall des leichter löslichen von zwei isomorphen Salzen kann in der Lösung des schwerer löslichen unmittelbar fortwachsen, wenn zuvor die Flüssigkeit mit einem dritten isomorphen Salze, welches eine grössere Löslichkeit wie beide besitzt, gesättigt wird.

---

*) Sitzungsberichte der kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Febr. 1866.

**) v. H. betrachtet von je zwei Salzen dasjenige als schwerer löslich, von welchem sich in der gleichen Gewichtsmenge der Lösung, bei gleicher Temperatur dem absoluten Gewichte nach weniger an wasserfreier Substanz befindet. 100 Thle. einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd enthalten bei 19° C. 35,80 Thle. PbO, NO_5 und 100 Thle. einer gesättigten Lösung von schwefelsaurer Magnesia enthalten bei der gleichen Temperatur 53,34 Thle. $MgO, SO_3 + 7aq.$, also nur 26,02 Thle. MgO, SO_3. Nach v. H. würde demnach die schwefelsaure Magnesia als schwerer löslich zu betrachten sein.

Bei isomorphen Verbindungen entscheidet einfach ihre relative Löslichkeit darüber, ob das zweite in eine Lösung gebrachte Salz intact bleibt oder nicht. Während das leichter lösliche die Flüssigkeit für das schwerer lösliche vollkommen abstumpft, nimmt umgekehrt die gesättigte Lösung des schwerer löslichen noch eine bestimmte Quantität von dem leichter löslichen Salze auf. Isomorphe Verbindungen ersetzen sich demnach in den Lösungen in irgend einem Verhältnisse.

Ist die Löslichkeit zweier isomorpher Salze sehr verschieden, so tritt eine eigenthümliche Reaction ein. Bringt man nämlich in die gesättigte Lösung des schwerer löslichen Salzes Krystalle des leichter löslichen, so findet selbst bei gewöhnlicher Temperatur unmittelbar eine partielle Verdrängung des ersteren aus der Flüssigkeit statt, indem das leichter lösliche Salz dem schwerer löslichen das Wasser entzieht, wodurch dieses aus der Lösung gefällt wird. Wenn auch diese Fällung nie eine vollständige ist, so geht sie doch, wenn die Löslichkeit beider Salze stark differirt, so weit, dass oft von dem schwerer löslichen Salze sich nur eine sehr kleine Quantität in der Lösung erhalten kann.

Für das Zusammenkrystallisiren mehrerer isomorpher Salze sind aus diesem Grunde sehr enge Grenzen gesteckt. Es wird eine nicht gesättigte Lösung, wenn sie durch Verdunsten eingeengt wird, stets vorwiegend das schwerer lösliche Salz absetzen, bis sie so auf den Punkt gelangt, in welchem das schwerer lösliche Salz nur in untergeordneter Menge vorhanden ist. Aus diesem Grunde sind daher grössere Krystalle, welche sich aus solchen Lösungen isomorpher Substanzen absetzen, sehr ungleichartig zusammengesetzt, indem der Kern relativ viel mehr von dem schwerer löslichen Salze enthält als die später darüber anschiessenden Schichten.

Wenn eine gesättigte Lösung des schwerer löslichen Salzes mit dem leichter löslichen versetzt wird, so geht der Austausch oder die Verdrängung des ersteren, unter quantitativ höherer Aufnahme des letzteren nur allmählich vor sich.

Aus dem Vorhergehenden musste man schliessen, dass eine vollständige Trennung zweier isomorpher Salze, die sich gemischt in einer Lösung befinden, resp. eine gänzliche Fällung des einen durch das andere, sich erreichen lässt. In der That ist diess auch möglich. Erhitzt man eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd und salpetersaurem Strontian wiederholt unter Zusatz des Strontiansalzes, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von salpetersaurem Bleioxyd so lange ab, bis nur noch Spuren des Bleisalzes in der Lösung sich befinden.

In ausgezeichneter Weise zeigt sich diese Art der Fällung bei folgenden Salzgruppen, in denen jedes anfängliche Glied von den nachgesetzten aus der gesättigten Lösung zum grossen Theile verdrängt wird:

Thonerdealaun,
Chromalaun,
Eisenalaun,
salpetersaurer Baryt,
salpetersaures Bleioxyd,
salpetersaurer Strontian,
Chlorkalium,
Bromkalium,
Jodkalium,
Chlornatrium,
Bromnatrium,
Jodnatrium,
schwefelsaures Kali,
chromsaures Kali,
schwefelsaures Ammoniak.

Verf. gibt dann eine Anzahl numerischer Angaben, in Bezug auf welche jedoch auf die Originalabhandlung verwiesen werden muss. Aus diesen Versuchen lassen sich vorläufig zwei bestimmte Fälle des Verhaltens isomorpher Salze in ihren gemischten Lösungen ableiten:

1. Die Gewichtsmenge der in 100 Thn. der gemischten Lösung enthaltenen Salze ist gleich der Gewichtsmenge, welche 100 Th. Lösung von dem leichter löslichen Salze derselben bei der gleichen Temperatur enthalten. Hier findet eine wirkliche Vertretung und zwar nach dem absoluten Gewichte statt. Dem Ersatze des einen durch das andere für die Sättigung oder Erfüllung des Löslichkeitsmediums (Wassers) ist aber durch ihre relative Löslichkeit eine gewisse Grenze gesetzt.

2. Die Gewichtsmenge der in 100 Thln. der gemischten Lösung enthaltenen Salze ist gleich dem procentischen Gehalt einer Lösung, welche von den sie componirenden Salzen das ihrer Löslichkeit bei gleicher Temperatur für sich entsprechende Quantum Salz, aber nur das der Löslichkeit des einen entsprechende Wasserquantum enthält. Die Menge des Lösungswassers entspricht in einigen Fällen jener, welche zur Auflösung des leichter löslichen Salzes, in anderen der, welche zur Auflösung des schwerer löslichen Salzes erforderlich ist. Hier findet also eine Vertretung des einen Salzes durch das andere

für die Sättigung des Lösungsmediums nicht statt, sondern eine Addirung des einen zur Lösung des andern.

Verf. behält die Beantwortung der Frage, ob auch andere Gruppen isomorpher Salze ein ähnliches, oder hiervon abweichendes Verhalten zeigen, einer späteren Mittheilung vor.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

R. Fresenius.

Flammenreactionen. R. Bunsen*) hat in einer höchst interessanten Abhandlung den hohen Werth der Flammenreactionen für analytische Zwecke dargelegt. Der reiche Inhalt der wichtigen Arbeit lässt sich ohne Schaden für die Sache nicht im Auszuge wiedergeben, und ich benutze daher gerne die Erlaubniss des Verfassers, die Abhandlung unverkürzt mitzutheilen.

„Fast alle Reactionen, welche man mittelst des Löthrohrs erhält, lassen sich, und zwar mit weit grösserer Leichtigkeit und Präcision, in der Flamme der nicht leuchtenden Lampe unmittelbar hervorbringen. Dabei hat die Lampenflamme vor der Löthrohrflamme noch besondere Eigenthümlichkeiten voraus, die sich zu Reactionen verwerthen lassen, durch welche die kleinsten Spuren mancher neben einander auftretender Stoffe oft noch da mit Sicherheit erkennbar sind, wo das Löthrohr und selbst feinere analytische Mittel den Beobachter im Stiche lassen.

Die Zahl der neuen Reactionen, welche sich auf diese Weise hervorbringen lassen, ist so gross, dass ich hier nur die hauptsächlichsten derselben hervorheben kann, und es denen, welche sich mit diesem Gegenstande vertraut machen wollen, überlassen muss, die hier beschriebenen Methoden nach naheliegenden Analogieen noch weiter in anderen Richtungen zu verfolgen.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 138. 3.

I. Die nicht leuchtende Gasflamme und ihre Theile.

Die zu Reactionsversuchen dienende Gaslampe mit nicht leuchtender Flamme, welche Fig I auf Tafel V im 3 1/2 mal verkleinerten Maassstabe dargestellt ist, muss in richtigen Dimensionen construirt und namentlich mit einer drehbaren Hülse bei *a* zum Verschliessen und Oeffnen der Zuglöcher versehen sein, um für jede Grösse der Flamme den Luftzutritt reguliren zu können. Ebenso nöthig ist es, den conischen Schornstein *d d d d*, Fig. II, aus welchem die Flamme hervorbrennt, von solchen Dimensionen zu wählen, dass die Flamme vollkommen ruhig und ohne flackernde Bewegung brennt. Fig. II zeigt diese Flamme in natürlicher Grösse. Sie setzt sich aus folgenden drei Hauptttheilen zusammen:

A) dem dunkelen Kegel *a*, *a*, *a a*, welcher die kalten, mit ungefähr 62 Proc. atmosphärischer Luft gemengten Leuchtgase enthält;

B) dem Flammenmantel *a*, *c a*, *b*, der von dem brennenden, mit Luft gemengten Leuchtgase gebildet wird;

C) leuchtende Spitze *a b a*, welche die normal bei geöffneten Zuglöchern brennende Lampe nicht zeigt, und welche jedesmal, wenn sie zu Reactionen benutzt werden soll, durch Zudrehen der Zuglöcher in erforderlicher Grösse hergestellt wird.

In diesen drei Haupttheilen der Flamme finden sich folgende sechs Reactionsräume:

1. Die Flammenbasis. Sie liegt bei *α*. Ihre Temperatur ist eine verhältnissmässig sehr niedrige, da das hier verbrennende Gas durch die von unten zuströmende kalte Luft abgekühlt wird und der kalte Rand des Brennerrohrs eine erhebliche Wärmemenge abführt. Werden Gemenge flammenfärbender Substanzen an diesen Theil der Flamme gebracht, so gelingt es oft, die leichter flüchtigen auf Augenblicke für sich zu verdampfen und dadurch Flammenfärbungen zu erhalten, die bei höheren Temperaturen nicht zum Vorschein kommen, weil sie durch Flammenfärbungen anderer mit verdampfender Stoffe verdeckt werden.

2. Der Schmelzraum liegt bei *β* etwas oberhalb des ersten Drittels der ganzen Flammenhöhe, gleichweit von der äusseren und inneren Begrenzung des Flammenmantels entfernt, wo dessen Dicke am Beträchtlichsten ist. Da in diesem Raume der Flamme die höchste Temperatur herrscht, so benutzt man ihn zur Prüfung der Stoffe auf

Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit, Emissionsvermögen und zu allen Schmelzprocessen in hoher Temperatur.

3. Der untere Oxydationsraum liegt im äusseren Rande des Schmelzraumes bei γ und eignet sich besonders zur Oxydation der in Glasflüssen aufgelösten Oxyde.

4. Der obere Oxydationsraum bei ε wird durch die obere nicht leuchtende Flammenspitze gebildet und wirkt am Kräftigsten bei völlig geöffneten Zuglöchern der Lampe. Man nimmt in ihm die Oxydation umfangreicherer Proben, das Abrösten flüchtiger Oxydationsproducte und überhaupt alle Oxydationen vor, für welche nicht allzuhohe Temperaturen erforderlich sind.

5. Der untere Reductionsraum liegt bei δ im inneren, dem dunkeln Kegel zugekehrten Rande des Schmelzraumes. Da die reducirenden Gase an dieser Stelle noch mit unverbranntem atmosphärischem Sauerstoff gemengt sind, so bleiben hier manche Substanzen, die in der oberen Reductionsflamme desoxydirt werden, unverändert. Dieser Flammentheil gewährt daher sehr werthvolle Kennzeichen, die mit dem Löthrohr nicht erhalten werden können. Er ist besonders geeignet zu Reductionen auf Kohle und in Glasflüssen.

6. Der obere Reductionsraum wird durch die leuchtende Spitze η gebildet, welche über dem dunklen Flammenkegel entsteht, wenn man den Luftzutritt durch allmähliches Schliessen der Zuglöcher Fig. I a verringert. Hat man die leuchtende Spitze zu gross gemacht, so bedeckt sich ein in dieselbe gehaltenes, mit kaltem Wasser gefülltes Proberöhrchen mit einer Schicht von Kohlenruss, was niemals der Fall sein darf. Sie enthält keinen freien Sauerstoff, ist reich an abgeschiedener glühender Kohle und besitzt daher viel reducirendere Eigenschaften als die untere Reductionsflamme. Man benutzt sie besonders zur Reduction von Metallen, die man in Gestalt von Beschlägen auffangen will.

II. Methoden der Prüfung in den Reactionsräumen.

A. Verhalten der Stoffe für sich in höheren Temperaturen.

Dasselbe ist eines der wichtigsten Kennzeichen zur Nachweisung und Unterscheidung der Stoffe. Die Möglichkeit, durch die Lampenflamme allein eben so hohe und noch höhere Temperaturen als mit dem Löthrohr hervorzubringen, beruht lediglich darauf, dass man die

wärmestrahlende Oberfläche der zu erhitzenden Körper so klein als möglich macht. Die Vorrichtungen, mit denen man die Proben in die Flamme bringt, müssen daher äusserst klein gewählt werden. Der Platindraht, an welchem man Substanzen erhitzt, darf die Dicke eines Pferdehaares kaum überschreiten und bei Decimeterlänge nicht mehr als 0,034 Grm. wiegen. Mit dickeren Drähten würde man vergeblich versuchen, die im Folgenden beschriebenen Prüfungen auszuführen. Proben, die den Platindraht angreifen, oder an dessen benetzter Spitze nicht haften, werden auf einem Asbeststäbchen, deren man Hunderte aus einem mässig dicken steifen Faserbündel leicht abspalten kann, in die Flamme gehalten. Auch solche Stäbchen dürfen die Viertelsdicke eines gewöhnlichen Schwefelhölzchens nicht überschreiten. Decrepitirende Stoffe werden auf dem Lampenteller Fig. III mit der elastischen Stahlklinge *a* des Messers Fig. IV zum feinsten Pulver zerdrückt und auf ein befeuchtetes Filtrirpapierstreifchen von ungefähr 1 Quadratcentimeter Oberfläche angesogen. Verbrennt man dieses mit der Platinpincette oder besser zwischen zwei Ringen von haarfeinem Platindraht gefasste Streifchen vorsichtig in der Flamme, so bleibt die Probe in Gestalt einer zusammenhängenden Kruste zurück, die sich nun ohne Schwierigkeit in der Flamme behandeln lässt.

Hat man Körper in einem der Reactionsräume längere Zeit zu erhitzen, so bedient man sich des Stativs Fig. V. Der an der Trägervorrichtung *A* befestigte Arm *a* ist um den senkrechten Stativstab, gegen welchen er mit einer schwachen Feder, wie bei *B* ersichtlich, angedrückt wird, drehbar und in verticaler Richtung auf und ab verschiebbar. Auf diesen Trägerarm steckt man das Glasröhrchen Fig. VI, an welchem der zu erhitzende feine Platindraht angeschmolzen ist. Asbestfädchen steckt man in die vorn verengerte Glasröhre *b*, Fig V, welche sich in der Hülse der Trägervorrichtung *A* vor- und zurückschieben und ausserdem noch ebenso an dem Stativ bewegen lässt, wie der an derselben Trägervorrichtung befestigte Arm *a*. Die in gleicher Weise bewegliche Trägervorrichtung *B*, an demselben Stativ Fig. V, hat einen Halterarm mit Klammer zur Aufnahme von Proberöhrchen, die an einer bestimmten Stelle der Flamme längere Zeit erhitzt werden sollen. Der drehbare kleine Teller *C* ist mit 9 Stiften versehen, welche als Träger für die im Gebrauch befindlichen oder abzulegenden Glasröhren (Fig. VI) dienen. Mittelst dieser Vorrichtungen bringt man einige Stäubchen der zu untersuchenden Proben in die Flamme und beobachtet ihr Verhalten von der niedrigsten bis zur höchsten Tem-

peratur, indem man die Probe nach jedem Wechsel der Temperatur mit der Loupe betrachtet. Man kann bei der Erhitzung 6 Temperaturgrade anwenden, die sich nach der Gluth des feinen Platindrathes, an dem die Probe in die Flamme gehalten wird, oder den man eigens zu diesem Zweck in die Flamme bringt, mit hinlänglicher Genauigkeit abschätzen lassen, nämlich:

1. unter der Rothgluth,
2. beginnende Rothgluth,
3. Rothgluth,
4. beginnende Weissgluth,
5. Weissgluth,
6. strahlende Weissgluth.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass man diese Hitzgrade niemals an den Glutherscheinungen der Proben selbst schätzen darf, da das Leuchten substanziell verschiedener Stoffe nicht sowohl von der Temperatur, als vielmehr zugleich auch von ihrem specifischen Emissionsvermögen abhängt.

Beim Erhitzen der Proben kommen folgende Erscheinungen in Betracht:

1. Lichtemission. — Man prüft die Stoffe auf ihr Emissionsvermögen, indem man sie am Platindraht in die heisseste Stelle des Schmelzraumes bringt. Die Probe ist von schwachem Emissionsvermögen, wenn sie weniger leuchtet als der Platindraht, von mittlerem Emmissionsvermögen, wenn beide ungefähr gleichleuchtend erscheinen, und von starkem Emissionsvermögen, wenn der Lichtglanz der Probe den des Platins übertrifft. Die meisten festen Körper glühen mit weissem Lichte, andere, wie z. B. die Erbinerde, mit gefärbtem. Einzelne Verbindungen, z. B. manche des Osmiums, der Kohle, des Molybdäns u. s. w. verflüchtigen sich und scheiden feinzertheilte feste Körper aus, welche die ganze Flamme leuchtend machen. Gase und Dämpfe zeigen immer ein geringeres Emissionsvermögen als geschmolzene Körper und diese gewöhnlich ein geringeres als feste. Bei den Versuchen ist die Form der geprüften Probe stets anzugeben, da das Emissionsvermögen wesentlich von der Oberflächenbeschaffenheit derselben mit abhängt. So hat z. B. compacte Thonerde, wie sie aus dem Hydrat durch langsame Temperaturerhöhung erhalten wird, nur ein mittleres Emissionsvermögen, schwammig poröse, durch rasches Glühen des schwefelsauren Salzes dargestellte dagegen ein sehr starkes.

2. Die Schmelzbarkeit wird nach den vorerwähnten 6 Gluthtemperaturen bestimmt. Man beobachtet dabei während der gesteigerten Erhitzungen, mit der Loupe, ob die Probe an Volumen schwindet, sich aufbläht, ob sie bei oder über der Schmelzhitze Blasen wirft, ob sie nach dem Erkalten durchsichtig ist, und welche Farbenveränderungen sie während oder nach der Behandlung im Feuer erleidet.

3. Die Flüchtigkeit prüft man dadurch, dass man gleich schwere Perlen der Probe am Platindraht im Schmelzraum der Flamme verdampfen lässt und dabei die Zeit, die zu ihrer Verflüchtigung nöthig ist, am Einfachsten mittelst eines Metronomen, misst. Der Zeitpunkt, wo die Substanz vollständig in Dampf verwandelt ist, lässt sich sehr genau, oft bis auf Bruchtheile einer Secunde, an dem plötzlichen Verschwinden der Flammenfärbung erkennen. Der zur Aufnahme der Perle dienende Platindraht wird, wie Fig. VII zeigt, in einem Proberohr vor der Luftfeuchtigkeit beim Wägen geschützt. Ist derselbe mit dem ihn umschliessenden Proberohr ein für allemal auf der Wage tarirt und das Gewicht der zu verflüchtigenden Perle der Tara hinzugefügt, so lässt sich die Abwägung sehr rasch ausführen, indem man die Perle durch Verflüchtigen oder Anschmelzen von Substanzen nach Bedarf leichter oder schwerer macht. Die Versuche werden am Zweckmässigsten mit ein Centigramm schweren Proben angestellt. Den Ort im Schmelzraum der Flamme, wo eine möglichst hohe, für die Dauer der vergleichenden Versuche völlig constante Temperatur herrscht, bestimmt man dadurch, dass man einen feinen, von dem Halterarm Fig. V *a* getragenen, rechtwinkelig an seiner Spitze nach unten umgebogenen Platindraht langsam durch den Schmelzraum hin- und herführt und an dem Punkte fixirt, wo er am Heftigsten weissglüht. Die zu verdampfenden Perlen werden jedesmal in gleicher Entfernung unter der Spitze dieses Drahtes auf das Sorgfältigste eingestellt. Dabei hat man darauf zu achten, dass sich während der Versuche die Dimensionen der Lampenflamme durch Störungen des Gasdrucks nicht erheblich ändern. Zur Maasseinheit für die Flüchtigkeit nimmt man am Bequemsten die Verdampfungszeit von 1 Centigramm Kochsalz. Nennt man diese Verdampfungszeit t_0 und die Verdampfungszeit einer anderen Substanz von gleichem Gewicht t_1, so ist die Flüchtigkeit f dieser Substanz verglichen mit der des Kochsalzes:

$$f = \frac{t_0}{t_1}.$$

Ich gebe als Beispiel die folgenden, von Dr. Hurtzig ausgeführ-

ten Versuche, denen ich noch die Flüchtigkeitsbestimmung des Chlorrubidiums und Chlorcäsiums hinzugefügt habe:

	Verdampfungszeit.	Flüchtigkeit.
Chlornatrium	84,25	1,000
Schwefelsaures Natron	1267,0	0,066
Kohlensaures Lithion	736,5	0,114
Schwefelsaures Kali	665,2	0,127
Kohlensaures Natron	632,0	0,133
Kohlensaures Kali	272,0	0,310
Chlorlithium	114,0	0,739
Chlorkalium	65,4	1,288
Bromnatrium	48,8	1,727
Bromkalium	41,0	2,055
Chlorrubidium	38,6	2,183
Jodnatrium	35,7	2,360
Chlorcäsium	31,3	2,717
Jodkalium	29,8	2,828.

Ich darf nicht unerwähnt lassen, dass sich das Verhältniss dieser Zahlen nicht unerheblich ändert, wenn die Verflüchtigungstemperaturen und die Gewichtsmenge der verflüchtigten Substanzen andere werden. Um so auffallender ist es, dass sich zwischen der Flüchtigkeit und dem Atomgewicht der leichter verdampfbaren analog constituirten Substanzen der aufgeführten Reihe eine angenäherte Relation ergibt, die man wohl kaum auf Rechnung eines Zufalls wird setzen können. Die folgenden Zahlen zeigen nämlich, dass bei den ohne Rückstand verdampfbaren Haloïdverbindungen die Flüchtigkeit im umgekehrten Verhältniss mit dem Atomgewicht wächst. Bezeichnet man mit A das Atomgewicht, mit F die Flüchtigkeit, so ergibt sich in der That nahezu

$$\frac{F}{A} = \text{Const.}$$

	A	F	$\frac{F}{A}$
Chlorlithium	42,49	0,739	0,0174
Chlornatrium	58,43	1,000	0,0171
Chlorkalium	74,57	1,288	0,0173
Bromnatrium	102,97	1,727	0,0168
Bromkalium	119,11	2,055	0,0173
Chlorrubidium	120,82	2,183	0,0181

	A	F	$\frac{F}{A}$
Jodnatrium	150,07	2,360	0,0157
Chlorcäsium	168,46	2,717	0,0161
Jodkalium	116,21	2,828	0,0170.

Tropfen von Wasser, Alkohol, Aether und anderen leicht flüchtigen Stoffen, die man am Platindraht in die Flamme bringt, gerathen selbst in dem heissesten Theile des Schmelzraumes nicht in's Kochen und zeigen daher unter diesen Umständen die Erscheinungen des Leidenfrost'schen Versuches.

4. Flammenfärbung. — Viele der in der Flamme flüchtigen Stoffe geben sich durch besondere Lichtarten, welche sie als glühende Gase aussenden, zu erkennen. Diese Färbungen erscheinen in dem oberen Oxydationsraum, wenn die sie erzeugenden Stoffe in den oberen Reductionsraum gebracht werden. Gemenge verschiedener flammenfärbender Stoffe werden in dem kältesten Theile der Flammenbasis geprüft, wo es oft gelingt, die Lichterscheinungen der leichter flüchtigen Stoffe unvermischt mit denen der schwerflüchtigeren auf Augenblicke hervorzubringen.

B. Oxydation und Reduction der Stoffe.

Um Substanzen an den Erscheinungen zu erkennen, welche sie bei der Oxydation und Reduction zeigen, und ihre Abscheidung in einer zur weiteren Untersuchung geeigneten Form zu bewirken, wendet man folgende Methoden an:

1. Reduction im Glasröhrchen. — Sie wird besonders benutzt um Quecksilber nachzuweisen, oder um Schwefel, Selen, Phosphor u. s. w. in Verbindung mit Natrium oder Magnesium abzuscheiden. Man bereitet sich im Vorrath 2 bis 3 Millim. weite, gegen 3 Centim. lange, sehr dünnwandige Glasröhrchen, deren man an 40 aus einem einzigen dünnen gewöhnlichen daumendicken Probirrohr dadurch herstellen kann, dass man ein solches in der Lampenflamme gleichmässig bis zum Erweichen des Glases erhitzt, langsam zu langen Röhren von der geforderten Weite auszieht und diese ausgezogenen, mit dem Schreibdiamanten eingeritzten Röhren in 6 bis 8 Centim. lange Stücke zerbricht, die man in der Mitte auszieht und an der ausgezogenen Stelle rund schmilzt. Die auf dem Lampenteller Fig. III mit der Stahlklinge Fig. IV *a* fein zermalmte Probe wird in diesen Röhrchen entweder mit Kohle und Soda, oder für sich mit Natrium oder auch Magnesium behandelt. Zu dem letzteren verwendet man

einige Millimeter lange Enden mässig dicken Magnesiumdrahts, die man in die im Glasröhrchen befindliche Probe einsenkt. Das Natrium wird sorgfältig mit Fliesspapier von Steinöl befreit und zwischen den Fingern zu einem kleinen Cylinder ausgerollt, den man im Röhrchen mit der Probe umgibt. Als Kohle dient am besten Terpentinölruss, den man an einer mit kaltem Wasser gefüllten Porcellanschale sich hat absetzen lassen. Ist das Röhrchen mit der darin befindlichen, von Wasser zuvor völlig befreiten Probe bis zum Schmelzen des Glases erhitzt, wobei gewöhnlich eine Feuererscheinung im Innern desselben sichtbar wird, so zerdrückt man es nach dem Erkalten unter einem Blättchen Papier mit der Stahlklinge auf dem Lampenteller, um die erhaltenen Reductionsproducte weiter zu prüfen.

2. Reduction im Kohlenstäbchen. — Sie gibt die Metalle zu Kügelchen geschmolzen oder als schwammige Masse und lässt sich oft noch sicher mit einem Stäubchen der Probe ausführen, das weniger als ein Milligramm wiegt.

Man nähert der Lampenflamme seitlich einen nicht verwitterten Krystall von kohlensaurem Natron und bestreicht mit dem daran entstehenden breiigen Tropfen ein gewöhnliches Schwefelhölzchen bis zu $^3/_4$ seiner Länge. Wird dasselbe darauf langsam in der Lampenflamme um seine Axe gedreht, so bildet sich um das verkohlte Holz eine Kruste von festem kohlensaurem Natron, die bei dem Erhitzen im Schmelzraum der Flamme schmilzt und von der Kohle aufgesogen wird. Man erhält dadurch ein Kohlenstäbchen, das durch seine Sodaglasur vor dem leichteren Verbrennen geschützt bleibt. An die Spitze dieses Stäbchens bringt man die mit einem Tropfen des schmelzenden Sodakrystalls auf der Hand zu einer breiigen Masse mittelst des Messers Fig. IV gemischte Probe von der Grösse eines Hirsekorns. Nachdem dieselbe in der unteren Oxydationsflamme zum Schmelzen gebracht, führt man sie durch einen Theil des dunkelen Flammenkegels hindurch in den gegenüberliegenden heissesten Theil des unteren Reductionsraumes. Der Zeitpunkt, wo die Reduction vor sich geht, gibt sich durch ein heftiges Aufwallen der Soda zu erkennen, welches man nach einigen Augenblicken dadurch unterbricht, dass man die Probe am Kohlenstäbchen in dem dunkelen Kegel der Flamme erkalten lässt. Um das abgeschiedene Metall zu isoliren, wird das die Probe enthaltende Ende des Kohlenstäbchens mit den Fingern abgekniffen und mit einigen Tropfen Wasser in einem kleinen glatten Achatmörser zerrieben, wobei die Metallflitterchen meistens schon ohne weitere Abschläm-

mung der Kohle deutlich zum Vorschein kommen. Zur weiteren Untersuchung lassen sich diese Metallflitterchen leicht durch vorsichtiges wiederholtes Abschlämmen vollständig von Kohle und kohlensaurem Natron befreien und auf einem flachen Glasscherben, den man am Besten aus einer alten zerbrochenen dünnwandigen Digerirflasche *) ausgesprengt hat, überspülen und nach dem Abgiessen und Aufsaugen des Wassers mit Fliesspapier durch mässiges Erwärmen im trockenen Zustande erhalten. Einige Zehntel Milligramm der so isolirten Metalle genügen meistens schon, um davon eine Auflösung zu bereiten, die für alle charakteristischen Fällungen ausreicht, wenn man die Reagentien in einem hohlen capillaren Glasfaden aufsaugt, milligrammweise zutropft und die dabei eintretenden Vorgänge mit der Loupe beobachtet. Eisen, Kobalt und Nickel, welche im Kohlenstäbchen nicht zu Kugeln schmelzen, werden im Achatmörser mit der Spitze des magnetischen Federmessers Fig. IV *b* aus der mit Wasser zerriebenen Masse ausgezogen, am Messer selbst mit Wasser abgespült und hoch über der Flamme an der Messerspitze getrocknet. Zieht man die fest zwischen dem obersten Gliede des Daumens und dem untersten des Zeigefingers eingeklemmte Messerklinge durch die Finger und nähert man den abgestreiften Metallen die magnetische Messerspitze, so springen sie von der Hand an dieselbe und bilden ein bürstenartiges Büschel, das sich bequem mit der Loupe untersuchen und durch Berührung mit einer geschmolzenen Boraxperle in beliebiger Menge auf diese übertragen lässt. Den am Messer haftenden Rest streicht man auf ein Stückchen Fliesspapier ab, um ihn mit einem Tropfen Säure unter Erwärmen des Papiers über der Flamme zu lösen und mit Reagentien weiter zu prüfen.

3. Beschläge auf Porzellan. — Die flüchtigen, durch Wasserstoff und Kohle reducirbaren Elemente lassen sich entweder als solche, oder als Oxyde aus ihren Verbindungen abscheiden und in Gestalt von Absätzen auf Porzellan niederschlagen. Solche Absätze kann man ausserordentlich leicht in Jodide, Sulfide und andere Verbindungen überführen, die sehr charakteristische und werthvolle Erkennungsmerkmale abgeben. Die Absätze bestehen in der Mitte aus einer dickeren Schicht, welche nach allen Seiten ganz allmählich in einen hauchartigen Anflug übergehen, so dass man den dickeren Absatz als „Beschlag" von dem

*) Uhrgläser sind dem Zerspringen zu sehr ausgesetzt, um zu solchen Versuchen benutzt werden zu können.

dünneren als „Anflug“ zu unterscheiden hat. Beide zeigen mit ihren allmählichen Uebergängen alle Farbennuancen, die ihrer Substanz je nach den verschiedenen Graden der Zerkleinerung eigenthümlich sind. Ein Zehntel bis ein Milligramm reicht in vielen Fällen für diese Reactionen aus. Manche derselben übertreffen an Schärfe und Sicherheit die Marsh'sche Arsenikprobe und kommen den spectralanalytischen Methoden an Empfindlichkeit nahe.

Die zu erzeugenden Beschläge sind folgende:

a. Metallbeschlag wird erhalten, indem man in der einen Hand ein Stäubchen der Probe an einem Asbestfaden in die obere nicht zu umfangreiche Reductionsflamme bringt, während man mit der anderen Hand eine mit kaltem Wasser gefüllte, aussen glasirte, möglichst dünnwandige, 1 bis 1,2 Decimeter im Durchmesser haltende Porzellanschale dicht über den Asbestfaden in die obere Reductionsflamme hält. Die Metalle scheiden sich als kohlenschwarze, matte oder spiegelnde Beschläge und Anflüge aus. Selbst Blei, Zinn, Cadmium und Zink geben auf diese Weise reducirt Metallanflüge, die dem blossen Ansehen nach von einer Berussung des Porzellans durch Kohle nicht zu unterscheiden sind. Mittelst eines Glasstabes mit verdünnter Salpetersäure, die ungefähr 20 Proc. wasserfreie Salpetersäure enthält, betropft, zeigen diese Beschläge verschieden leichte Löslichkeit, die als Erkennungsmerkmal dienen kann.

b. Oxydbeschlag. — Man hält die mit kaltem Wasser gefüllte Porzellanschale in den oberen Oxydationsraum der Flamme und verfährt im Uebrigen wie bei der Erzeugung von Metallbeschlägen. Wendet man zu dem Versuch nur ein Stäubchen der Probe an, so muss die Lampenflamme verhältnissmässig verkleinert werden, damit sich die Verflüchtigungsproducte nicht zu weit über die Porzellanfläche verbreiten.

Der Oxydbeschlag wird auf folgende Weise geprüft:

α. Man beobachtet seine Farbe, so wie die seines Anflugs.

β. Man überzeugt sich, ob ein Tropfen Zinnchlorür Reduction bewirkt.

γ. Erfolgt keine Reduction, so fügt man Aetznatron zum Zinnchlorür bis zur Auflösung des gefällten Zinnoxydulhydrats, und sieht, ob nun eine Reduction eingetreten ist.

δ. Man breitet einen Tropfen völlig neutrales salpetersaures Silberoxyd mit Hülfe eines Glasstabes auf dem Beschlage aus und bläst einen ammoniakalischen Luftstrom darauf, welchen man mit einer kleinen, Ammoniakflüssigkeit enthaltenden Spritzflasche erzeugt, bei der das

Blasrohr unter der Flüssigkeit, das Spritzrohr dagegen unter dem Kork mündet. Entsteht ein Niederschlag, so beobachtet man dessen Farbe, und überzeugt sich durch längeres Anblasen von ammoniakalischer Luft oder Zutropfen von Ammoniakflüssigkeit, ob derselbe sich löst, oder welche Veränderungen er sonst dadurch erleidet.

c. Jodidbeschlag. — Derselbe wird einfach aus dem Oxydbeschlag dadurch erzeugt, dass man die erkaltete Schale, an welcher sich letzterer befindet, anhaucht, und auf das weithalsige mit Glasstöpsel gut verschliessbare Glas Fig. VIII stellt, welches zu rauchender Jodwasserstoffsäure und phosphoriger Säure zerflossenen Jodphosphor enthält. Hat die Mischung die Eigenschaft zu rauchen durch Wasseranziehen verloren, so braucht man nur etwas wasserfreie Phosphorsäure zuzusetzen, um sie wieder rauchend zu erhalten. Stärkere, oft aus Jodüren und Jodiden gemischte und deshalb weniger gleichförmige Beschläge lassen sich dadurch hervorbringen, dass man den Oxydbeschlag mit einer concentrirten Lösung von Jod in Alkohol beräuchert, die man mittelst eines an einen Platindraht befestigten Asbestbündels brennend unter der noch mit Wasser gefüllten Schale hin und her bewegt. Wird dabei etwas wässerige, von Jod gebräunte Jodwasserstoffsäure an der Schale mitcondensirt, so verflüchtigt man dieselbe durch gelindes Erwärmen und Anblasen.

Die Prüfung des Beschlags besteht in Folgendem:

α. Man untersucht die Löslichkeit desselben einfach dadurch, dass man ihn, sobald die Schale erkaltet ist, anhaucht, wobei seine Farbe sich verändert oder ganz verschwindet, indem er sich in der Behauchung löst. Erwärmt man die Schale gelinde oder bläst man aus einiger Entfernung darauf, so kommt der Beschlag durch den die Verdampfung fördernden Luftstrom unverändert wieder zum Vorschein.

β. Man erzeugt die Ammoniakverbindung des Jodids, indem man ammoniakalische Luft darauf bläst und sieht, ob dabei die Farbe des Beschlags und Anflugs rasch, langsam oder gar nicht verschwindet, oder ob Farbenveränderungen dadurch herbeigeführt werden. Die verschiedene Färbung erscheint augenblicklich wieder, wenn man die Schale einige Augenblicke auf die Mündung eines mit rauchender Salzsäure gefüllten Gefässes stellt.

γ. Der Jodidbeschlag gibt ausserdem gewöhnlich mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak, sowie mit Zinnchlorür und Natronhydrat dieselben Reactionen wie der Oxydbeschlag.

d. Sulfidbeschlag. — Er wird am leichtesten aus dem Jodid-

beschlag dadurch erzeugt, dass man auf denselben einen schwefelammoniumhaltigen Luftstrom bläst und das überschüssige Schwefelammonium durch gelindes Erwärmen des Porzellans entfernt. Es ist zweckmässig während des Anblasens den sich bildenden Sulfidbeschlag von Zeit zu Zeit zu behauchen. Die mit dem Beschlag anzustellenden Versuche sind folgende:

α. Man überzeugt sich, ob derselbe durch Anhauchen oder Betropfen mit Wasser löslich ist. Oft haben die Sulfidbeschläge ganz gleiche Farbe mit den entsprechenden Jodidbeschlägen, sie unterscheiden sich dann aber gewöhnlich von diesen durch ihre Unlöslichkeit beim Anhauchen.

β. Man untersucht das Sulfid auf seine Löslichkeit in Schwefelammonium, indem man das letztere auf den Beschlag bläst und tropft.

4. Beschläge am Probirglase. — Unter Umständen ist es vortheilhaft, den Reductionsbeschlag nicht auf Porzellan, sondern an der unteren Wölbung eines grossen, zur Hälfte mit Wasser gefüllten Proberohrs Fig. V *D* aufzufangen, besonders wenn es sich darum handelt, erheblichere Mengen des Reductionsbeschlages zu weiteren Versuchen aufzusammeln. Man stellt den feinen Asbestfaden mit der daran haftenden Probe Fig. V *d* mittelst der als Halterarm dienenden Glasröhre *b* vor der Lampe so ein, dass es sich mit der Mitte des Reductionsraums in gleicher Höhe befindet, gibt dann dem Probirglase mit Hülfe des Halterarms *B* eine solche Lage, dass seine Wölbung dicht über den Asbestfaden *d* zu stehen kommt. Schiebt man endlich die Lampe unter das Probirglas, so findet sich der Asbestfaden mit der Probe im Reductionsraum. Je nachdem man den Apparat längere Zeit sich selbst überlässt, wobei man die Probe am Asbestfaden nöthigen Falls erneuert, kann man Beschläge von beliebiger Stärke herstellen. Da das Wasser sehr bald ins Kochen geräth, bringt man, um das Stossen beim Sieden zu vermeiden, mit dem Wasser einige Stückchen Marmor in das Probirglas.

III. Reactionen der Stoffe.

Man ordnet am Zweckmässigsten die durch unmittelbare Flammenreactionen erkennbaren Stoffe nach ihrem Verhalten bei der Oxydation und Reduction in folgende Gruppen und Untergruppen:

A. Zu Metall reducirbare flüchtige, als Beschläge abscheidbare Stoffe.

1. In kalter verdünnter Salpetersäure*) kaum lösliche Beschläge: Tellur, Selen, Antimon, Arsenik.

2. In kalter verdünnter Salpetersäure langsam und schwierig lösliche Beschläge: Wismuth, Quecksilber, Thallium.

3. In kalter verdünnter Salpetersäure momentan lösliche Beschläge: Cadmium, Zink, Indium.

B. Keine Beschläge gebende, aber in regulinischer Form abscheidbare Metalle.

1. Bei der Reduction nicht zu Kugeln schmelzbare:

a) Magnetische: Eisen, Nickel, Kobalt;

b) nicht magnetische: Palladium, Platin, Rhodium, Iridium.

2. Bei der Reduction zu Kugeln schmelzende: Kupfer, Zinn, Silber, Gold.

C. Als Verbindungen am leichtesten abscheidbare und erkennbare Stoffe: Wolfram, Titan, Tantal und Niob, Kiesel, Chrom, Vanadin, Mangan, Uran, Schwefel, Phosphor.

Ich lasse nun das specielle Verhalten der in diesen Gruppen aufgeführten Körper folgen:

1. Verhalten der Tellurverbindungen:

a. Flammenfärbung: Im oberen Reductionsraum fahl blau, während der darüber befindliche Oxydationsraum grün erscheint.

b. Verflüchtigung von keinem Geruch begleitet.

c. Reductionsbeschlag schwarz, mit schwarzbraunem Anflug, matt oder spiegelnd; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt carminrothe Lösung gebend.

d. Oxydationsbeschlag weiss, wenig oder gar nicht sichtbar; Zinnchlorür färbt ihn von ausgeschiedenem Tellur schwarz, salpetersaures Silberoxyd nach dem Anblasen mit Ammoniak gelblichweiss.

e. Jodidbeschlag schwarzbraun mit braunem Anflug; durch Anhauchen vorübergehend verschwindend; durch Anblasen mit Ammoniak leicht bleibend verschwindend und beim gelinden Erwärmen nicht, über Salzsäure dagegen wieder zum Vorschein kommend; durch Zinnchlorür geschwärzt.

f. Sulfidbeschlag schwarzbraun bis schwarz; durch Anhauchen nicht verschwindend; durch Anblasen mit Schwefelammonium löslich, beim Erwärmen oder Trockenblasen wieder zum Vorschein kommend.

---

*) 20 Proc. wasserfreie Säure enthaltend.

g. Im Kohlenstäbchen mit Soda Tellurnatrium gebend, das auf einer Silbermünze befeuchtet einen schwarzen Fleck erzeugt und, wenn die Probe viel Tellur enthielt, mit Salzsäure unter Ausscheidung von schwarzem Tellur einen Geruch nach Tellurwasserstoff verbreitet.

2. Verhalten der Selenverbindungen:

a. Flammenfärbung rein kornblumenblau.

b. Verflüchtigt, unter Verbreitung des bekannten fauligen Selengeruchs verbrennend.

c. Reductionsbeschlag ziegelroth bis kirschroth, bald matt, bald spiegelnd, gibt mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt eine schmutzig grüne Lösung.

d. Oxydbeschlag weiss; mit Zinnchlorür betropft ziegelroth von ausgeschiedenem Selen; die rothe Farbe wird durch Natronhydrat dunkler; mit salpetersaurem Silberoxyd gibt der Oxydbeschlag eine weisse, wenig sichtbare Färbung, die durch Anblasen mit Ammoniak verschwindet.

e. Jodidbeschlag braun, enthält etwas reducirtes Selen und kann daher weder durch Behauchen noch durch Anblasen mit Ammoniak völlig zum Verschwinden gebracht werden.

f. Sulfidbeschlag ist gelb bis orangeroth, in Wasser unlöslich, in Schwefelammonium löslich. Da der Sulfidbeschlag aus dem Jodidbeschlag erzeugt wird, so enthält derselbe ebenfalls etwas reducirtes Selen und gibt daher nicht sehr reine Reactionen.

g. Reduction mit Soda im Kohlenstäbchen gibt Selennatrium, das mit einem Tropfen Wasser auf einer Silbermünze einen schwarzen Fleck erzeugt und mit Salzsäure befeuchtet, wenn die Menge der Probe nicht zu gering war, unter Ausscheidung von rothem Selen einen Geruch nach Selenwasserstoff verbreitet.

3. Verhalten der Antimonverbindungen:

a. Flammenfärbung bei Behandlung im oberen Reductionsraum grünlich fahl, von keinem Geruch begleitet.

b. Reductionsbeschlag schwarz, bald matt, bald spiegelnd.

c. Oxydbeschlag weiss; gibt mit völlig neutralem salpetersaurem Silberoxyd befeuchtet und dann mit Ammoniak angeblasen einen schwarzen Fleck von antimonsaurem Silberoxydul, der mit Ammoniak betropft nicht verschwindet. Wird der Beschlag zuvor über Bromdampf gestellt, so wird die Reaction in Folge der Oxydation der antimonigen Säure zu Antimonsäure nicht mehr hervorgebracht. Der Beschlag wird durch Zinnchlorür mit und ohne Natronhydrat nicht verändert.

d. Jodidbeschlag orangeroth, beim Anhauchen verschwindend, beim Trockenblasen oder gelinden Erwärmen wiedererscheinend, mit Ammoniak angeblasen verschwindet er bleibend; über Salzsäuredampf erscheint er wieder; im Uebrigen gibt er dieselben Reactionen wie der Oxydbeschlag.

e. Sulfidbeschlag orangeroth; selbst der Anflug ziemlich schwer mit Schwefelammonium zu verblasen; beim Trockenblasen wieder zum Vorschein kommend; in Wasser unlöslich.

f. Im Kohlenstäbchen mit Soda keine Masse, die auf Silber eine Schwärzung erzeugt, aber ein sprödes weisses krystallinisches Metallkorn gebend.

4. Verhalten der Arsenikverbindungen:

a. Flammenfärbung im oberen Reductionsraum fahl blau, dabei den bekannten Arsenikgeruch verbreitend.

b. Reductionsbeschlag schwarz, matt oder glänzend, mit braunem Anflug.

c. Oxydationsbeschlag weiss; mit völlig neutralem salpetersaurem Silberoxyd bestrichen und dann mit Ammoniak angeblasen einen citronengelben Niederschlag gebend, der sich mit Ammoniak verblasen lässt. Neben dem gelben Niederschlag entsteht gewöhnlich ein ziegelrother von arsensaurem Silberoxyd, der allein zum Vorschein kommt, wenn man den Beschlag zuvor mit Bromdampf behandelt hat. Zinnchlorür mit und ohne Natronhydrat verändert ihn nicht.

d. Jodidbeschlag ist eigelb, vorübergehend verhauchbar; mit Ammoniak angeblasen bleibend verschwindend; durch Salzsäuredämpfe unverändert wiedererscheinend.

e. Sulfidbeschlag citronengelb, leicht mit Schwefelammonium verblasbar, beim Trockenblasen oder Erwärmen wiedererscheinend; nicht im Wasser löslich oder verhauchbar.

f. Reduction im Kohlenstäbchen bringt kein Metallkorn hervor.

5. Verhalten der Wismuthverbindungen:

a. Flammenfärbung bläulich, nicht charakteristisch.

b. Reductionsbeschlag schwarz, matt oder spiegelnd; Anflug russbraun.

c. Oxydbeschlag schwach gelblich; mit salpetersaurem Silberoxyd weder für sich noch mit Ammoniak verändert; mit Zinnchlorür für sich ebenfalls keine Reaction gebend, aber nach Zusatz von Natronhydrat durch gebildetes Wismuthoxydul schwarz werdend.

d. Jodidbeschlag ist sehr charakteristisch und durch die

Schönheit und Mannigfaltigkeit seiner Farbennüancen bemerkenswerth; er ist braun bis schwarzbraun mit einem Stich ins Lavendelblaue, der Anflug geht durch Fleischroth in Morgenroth über, ist leicht zu verhauchen und kommt beim Trockenblasen wieder zum Vorschein; durch Anblasen mit Ammoniak geht der Beschlag durch Morgenroth in Eigelb über und kommt beim Trockenblasen oder Erwärmen mit kastanienbrauner Farbe wieder zum Vorschein; gegen Zinnchlorür und Natronhydrat verhält er sich wie der Oxydbeschlag.

e. Sulfidbeschlag ist umbrabraun mit kaffeebraunem Anflug, nicht zu verhauchen und nicht in Schwefelammonium löslich.

f. Im Kohlenstäbchen mit Soda werden die Wismuthverbindungen zu einem Metallkorn reducirt, das beim Zerreiben glänzende gelbliche Metallflitterchen gibt, die in Salpetersäure löslich sind. Die Lösung gibt mit Zinnchlorür und Natronhydrat schwarzes Wismuthoxydul.

6. Reactionen der Quecksilberverbindungen:

a. Metallbeschlag ist mäusegrau, unzusammenhängend über die ganze Porzellanschale verbreitet. Will man geringe Spuren Quecksilber reducirt erhalten, so mischt man die trockene Probe mit einem Gemenge von Soda und Salpeter und füllt sie in ein 5 bis 6 Millimeter weites, 10 bis 20 Millimeter langes, dünnwandiges Probirröhrchen, das man an einem Platindraht in der Flamme erhitzt, während die Wölbung der mit Wasser gefüllten Porzellanschale die aufwärts gekehrte Mündung des Röhrchens berührt. Ist die Quecksilbermenge erheblicher, so erhält man das Metall in Gestalt kleiner, unter der Loupe erkennbarer Kugeln, die sich beim Abwischen mit benetztem Fliesspapier zu grösseren Kugeln vereinigen.

b. Oxydbeschlag lässt sich nicht hervorbringen.

c. Den Jodidbeschlag erhält man auf folgende Weise. Der angehauchte Metallbeschlag wird auf die Mündung eines weithalsigen Glases, Fig. VIII, das feuchtes Brom enthält, gestellt. Er wird zuerst schwarz und verschwindet darauf, aber erst nach längerer Zeit, indem er in Quecksilberbromid übergeht. Wird die Schale jetzt über rauchende Jodwasserstoffsäure gestellt, so erscheint der höchst charakteristische carminrothe Quecksilberjodidbeschlag, oft noch von dem gelben Jodürbeschlag begleitet, welche beide nicht verhauchbar sind und mit Ammoniak angeblasen nicht verschwinden.

d. Sulfidbeschlag schwarz, nicht verhauchbar und nicht in Schwefelammonium löslich.

e. Mit Soda im Kohlenstäbchen keine Reaction gebend.

7. Verhalten der Thalliumverbindungen:

Da sich noch einige Millionstel Milligramm Thallium durch den Spectralapparat erkennen lassen, so kommt man wohl selten in den Fall, dieses Metall noch auf anderem Wege nachzuweisen. Ich gebe daher nur der Vollständigkeit wegen die folgenden Reactionen.

a. Flammenfärbung hellgrasgrün.

b. Metallbeschlag schwarz mit kaffeebraunem Anflug.

c. Oxydbeschlag farblos; durch Zinnchlorür für sich und mit Natronhydrat keine Veränderung; durch salpetersaures Silberoxyd mit und ohne Ammoniak ebenfalls keine Reaction.

d. Jodidbeschlag citronengelb, nicht verhauchbar, nicht mit Ammoniak zu verblasen oder zu lösen.

e. Der Sulfidbeschlag, aus dem Oxydbeschlag erzeugt, ist schwarz mit blaugrauem Anflug, nicht löslich in flüssigem Schwefelammonium.

f. Im Kohlenstäbchen mit Soda. — Zum weissen ductilen Metallkorn reducirbar, das an der Luft schnell anläuft und von Salzsäure schwierig angegriffen wird.

Ausser den betrachteten, der Gruppe A, 2 angehörenden Metallen gibt es noch zwei andere, das Zinn und das Molybdän, welche derselben Gruppe zugezählt werden könnten. Die Reduction dieser beiden Substanzen lässt sich aber nicht mit allen Verbindungen hervorbringen und geht wegen der geringen Flüchtigkeit dieser Metalle nur schwierig von Statten, so dass man dieselben besser den Gruppen B, 2, — B, 1, b zuzählt, da sie durch die für diese Gruppen charakteristischen Reactionen am Leichtesten erkannt werden können.

8. Verhalten der Bleiverbindungen:

a. Sie färben die Flamme fahl blau.

b. Reductionsbeschlag schwarz, matt oder spiegelnd.

c. Oxydbeschlag hell ochergelb; Zinnchlorür gibt keine Reaction, auch nicht nach Zusatz von Natronhydrat; salpetersaures Silberoxyd erzeugt weder für sich, noch mit Ammoniak angeblasen oder befeuchtet eine Färbung.

d. Jodidbeschlag eigelb bis citronengelb, durch Anhauchen und Befeuchten nicht löslich; durch Anblasen mit Ammoniak verschwindend und beim Erwärmen wieder zum Vorschein kommend.

e. Sulfidbeschlag durch Braunroth in Schwarz; durch Anblasen und Befeuchten mit Schwefelammonium nicht löslich.

f. Im Kohlenstäbchen mit Soda graues, sehr weiches ductiles Metallkorn gebend; das Korn löst sich ziemlich schwierig, aber

vollständig in nicht zu concentrirter Salpetersäure zu einem weissen, leicht krystallisirenden Salze, das im Wasser löslich ist und durch Schwefelsäure, von der man einige Milligramme mit einer capillaren Pipette zutropft, weiss gefällt wird.

9. Verhalten der Cadmiumverbindungen:

a. Metallbeschlag schwarz, mit starkem braunem Anflug.

b. Oxydbeschlag. — Braunschwarz durch Braun in einen weissen, daher nicht sichtbaren Anflug von Cadmiumsuboxyd übergehend; der letztere wird durch Zinnchlorür weder für sich, noch nach Zusatz von Natronhydrat verändert; dagegen erzeugt salpetersaures Silberoxyd ohne Ammoniak auf demselben eine blauschwarze Färbung von reducirtem Cadmiummetall, die sehr charakteristisch ist und durch Ammoniak nicht verschwindet.

c. Jodidbeschlag weiss, durch Ammoniak keine Färbung annehmend.

d. Sulfidbeschlag citronengelb, in flüssigem Schwefelammonium nicht löslich.

e. Reduction mit Soda im Kohlenstäbchen. — Das Metall wird auf diese Weise wegen seiner Flüchtigkeit nur schwierig und unvollständig zu silberweissen ductilen Kügelchen reducirt.

10. Verhalten der Zinkverbindungen:

a. Metallbeschlag schwarz, mit braunem Anflug.

b. Oxydbeschlag weiss und daher unsichtbar. Um ihn zu prüfen, wischt man ihn auf ein quadratcentimetergrosses, mit Salpetersäure benetztes Stückchen nicht zu feinen Filtrirpapiers, fasst dasselbe zwischen zwei 3 Millimeter weiten Ringen von feinem Platindraht und verbrennt es. Geschieht die Verbrennung des Papiers in der oberen Oxydationsflamme bei möglichst niedriger Temperatur, so bildet die Asche ein ungefähr 1 Quadratmillimeter grosses weisses festes Blättchen, das ohne zu schmelzen geglüht werden kann, und während des gelinden Erhitzens citronengelb, beim Erkalten aber wieder weiss erscheint; wird dieses Blättchen mit einigen Milligrammen sehr verdünnter Kobaltlösung befeuchtet und geglüht, so erscheint es nach dem Erkalten sehr schön grün gefärbt. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass sich dieselbe Reaction auch mit dem Metallbeschlage hervorbringen lässt. Zinnchlorür mit und ohne Natron, so wie salpetersaures Silberoxyd mit und ohne Ammoniak bringen keine Reaction hervor.

c. Jodidbeschlag weiss, weder für sich, noch nach dem Anhauchen mit Ammoniak leicht erkennbar.

d. Sulfidbeschlag ebenfalls weiss, weder für sich, noch mit Schwefelammonium befeuchtet deutlich erkennbar.

e. Reduction im Kohlenstäbchen gelingt wegen der Flüchtigkeit des Zinks nicht.

11. Verhalten der Indiumverbindungen:

Das Indium wird am Leichtesten und Sichersten mit dem Spectralapparat erkannt. Ich gebe daher hier nur der Vollständigkeit wegen die Reactionen desselben.

a. Flammenfärbung intensiv rein indigblau.

b. Metallbeschlag schwarz mit braunem Anflug, bald matt, bald spiegelnd, durch Salpetersäure momentan verschwindend.

c. Oxydbeschlag gelblich weiss, kaum sichtbar; mit Zinnchlorür und Silberlösung keine Reaction gebend.

d. Jodidbeschlag ebenfalls gelblich, fast weiss, mit und ohne Ammoniak, wenn er nur schwach ist, nicht sichtbar.

e. Sulfidbeschlag gleichfalls gelblich, fast weiss, wenig sichtbar, mit Schwefelammonium unverändert.

f. Reduction mit Soda im Kohlenstäbchen erfolgt schwierig und gibt silberweisse ductile, in Salzsäure langsam lösliche Kügelchen.

In der beigehefteten Tabelle finden sich die Beschläge der bisher betrachteten Elemente übersichtlich zusammengestellt.

12. Verhalten der Eisenverbindungen:

a. Reduction im Kohlenstäbchen gibt keine Metallkörner, oder ductile, metallglänzende Flitterchen; das fein zerriebene Metall bildet am magnetischen Messer eine schwarze nicht metallglänzende Bürste; dieselbe gibt, auf Papier abgestrichen, mit Salpetersäure und etwas Salzsäure betropft, beim Erwärmen über der Flamme einen gelben Fleck, der mit Blutlaugensalz befeuchtet eine tief blaue Färbung von Berlinerblau annimmt. Der ursprüngliche gelbe Fleck mit Natronlösung befeuchtet und dann einige Augenblicke in das Glas mit Bromdampf gehängt, gibt beim nochmaligen Befeuchten mit Natronlauge keinen Superoxydfleck.

b. Boraxperle. — Oxydationsflamme heiss gelb- bis braunroth, kalt gelb bis braungelb; Reductionsflamme bouteillengrün.

13. Verhalten der Nickelverbindungen:

a. Reduction im Kohlenstäbchen — Beim Zerreiben der Kohle weisse glänzende ductile Metallflitterchen gebend, die am magnetischen Messer eine Bürste bilden. Das Metall gibt auf Papier mit Salpetersäure eine grüne Lösung, die nach dem Betropfen mit Natron-

	Meta und	Sulfidbeschlag und Anflug.	Sulfidbeschlag mit NH_4S.	
Te	Sch braun	Schwarz bis schwarzbraun.	Vorübergehend verschwindend.	Stoffe, deren Metallbeschlag in verdünnter Salpetersäure kaum löslich.
Se	Kirsc ziegel	Gelb bis orange.	Orange, dann vorübergehend verschwindend.	
Sb	Sch braun	Orange.	Vorübergehend verschwindend.	
As	Sch braun	Citronengelb.	Vorübergehend verschwindend.	
Bi	Sch rus A	Umbrabraun mit kaffeebraunem Anflug.	Nicht verschwindend.	Stoffe, deren Metallbeschlag in verdünnter Salpetersäure schwer löslich.
Hg	Graue men A	Schwarz.	Nicht verschwindend.	
Tl	Sch braun	Schwarz mit bläulichgrauem Anflug.	Nicht verschwindend.	
Pb	Sch braun	Durch Braunroth in Schwarz.	Nicht verschwindend.	Stoffe, deren Metallbeschlag in verdünnter Salpetersäure momentan löslich.
Cd	Sch braun	Citronengelb.	Nicht verschwindend.	
Zn	Sch braun	Weiss.	Nicht verschwindend.	
Sn	Sch braun	Weiss.	Nicht verschwindend.	

d. Sulfidbeschlag ebenfalls weiss, weder für sich, noch mit Schwefelammonium befeuchtet deutlich erkennbar.

e. Reduction im Kohlenstäbchen gelingt wegen der Flüchtigkeit des Zinks nicht.

11. Verhalten der Indiumverbindungen:

Das Indium wird am Leichtesten und Sichersten mit dem Spectralapparat erkannt. Ich gebe daher hier nur der Vollständigkeit wegen die Reactionen desselben.

a. Flammenfärbung intensiv rein indigblau.

b. Metallbeschlag schwarz mit braunem Anflug, bald matt, bald spiegelnd, durch Salpetersäure momentan verschwindend.

c. Oxydbeschlag gelblich weiss, kaum sichtbar; mit Zinnchlorür und Silberlösung keine Reaction gebend.

d. Jodidbeschlag ebenfalls gelblich, fast weiss, mit und ohne Ammoniak, wenn er nur schwach ist, nicht sichtbar.

e. Sulfidbeschlag gleichfalls gelblich, fast weiss, wenig sichtbar, mit Schwefelammonium unverändert.

f. Reduction mit Soda im Kohlenstäbchen erfolgt schwierig und gibt silberweisse ductile, in Salzsäure langsam lösliche Kügelchen.

In der beigehefteten Tabelle finden sich die Beschläge der bisher betrachteten Elemente übersichtlich zusammengestellt.

12. Verhalten der Eisenverbindungen:

a. Reduction im Kohlenstäbchen gibt keine Metallkörner, oder ductile, metallglänzende Flitterchen; das fein zerriebene Metall bildet am magnetischen Messer eine schwarze nicht metallglänzende Bürste; dieselbe gibt, auf Papier abgestrichen, mit Salpetersäure und etwas Salzsäure betropft, beim Erwärmen über der Flamme einen gelben Fleck, der mit Blutlaugensalz befeuchtet eine tief blaue Färbung von Berlinerblau annimmt. Der ursprüngliche gelbe Fleck mit Natronlösung befeuchtet und dann einige Augenblicke in das Glas mit Bromdampf gehängt, gibt beim nochmaligen Befeuchten mit Natronlauge keinen Superoxydfleck.

b. Boraxperle. — Oxydationsflamme heiss gelb- bis braunroth, kalt gelb bis braungelb; Reductionsflamme bouteillengrün.

13. Verhalten der Nickelverbindungen:

a. Reduction im Kohlenstäbchen — Beim Zerreiben der Kohle weisse glänzende ductile Metallflitterchen gebend, die am magnetischen Messer eine Bürste bilden. Das Metall gibt auf Papier mit Salpetersäure eine grüne Lösung, die nach dem Betropfen mit Natron-

pte.

	Meta und	Sulfidbeschlag und Anflug.	Sulfidbeschlag mit NH_4S.	
Te	Sch braun	Schwarz bis schwarzbraun.	Vorübergehend verschwindend.	Stoffe, deren Metallbeschlag in verdünnter Salpetersäure kaum löslich.
Se	Kirsc ziegel	Gelb bis orange.	Orange, dann vorübergehend verschwindend.	
Sb	Sch braun	Orange.	Vorübergehend verschwindend.	
As	Sch braun	Citronengelb.	Vorübergehend verschwindend.	
Bi	Sch rus A	Umbrabraun mit kaffeebraunem Anflug.	Nicht verschwindend.	Stoffe, deren Metallbeschlag in verdünnter Salpetersäure schwer löslich.
Hg	Graue menl A	Schwarz.	Nicht verschwindend.	
Tl	Sch braun	Schwarz mit bläulichgrauem Anflug.	Nicht verschwindend.	
Pb	Sch braun	Durch Braunroth in Schwarz.	Nicht verschwindend.	Stoffe, deren Metallbeschlag in verdünnter Salpetersäure momentan löslich.
Cd	Sch braun	Citronengelb.	Nicht verschwindend.	
Zn	Sch braun	Weiss.	Nicht verschwindend.	
Sn	Sch braun	Weiss.	Nicht verschwindend.	

lauge, Einhängen in Bromdampf und abermaliges Betupfen mit Natronlauge in einen braunschwarzen Fleck von Nickelsuperoxyd übergeht. Die Asche des durch Abspülen von Natronlauge befreiten Papiers kann noch zur Boraxperlenreaction benutzt werden.

b. Boraxperle. — Oxydationsflamme: schmutzig violett graubraun. Obere Reductionsflamme: grau von metallischem Nickel, das sich oft zu silberweissem Nickelschwamm vereinigt, während die Perle farblos wird.

14. Verhalten der Kobaltverbindungen:

a. Reduction im Kohlenstäbchen. — Beim Zerreiben der Kohle, wie Nickel, ductile weisse glänzende Metallflitterchen gebend, die an der Spitze des magnetischen Messers eine Bürste bilden. Das auf Papier abgestrichene Metall gibt mit Salpetersäure betropft eine rothe Lösung, die mit Salzsäure befeuchtet nach dem Trocknen einen grünen Fleck erzeugt, der beim Befeuchten wieder verschwindet. Das Papier mit Natronlösung in Bromdampf gebracht und nochmals mit Natronlösung befeuchtet zeigt einen braunschwarzen Fleck von Kobaltsuperoxyd. Die Reaction ist schon mit einigen Zehntel Milligramm des Metalls sehr deutlich. Das Papier kann ebenfalls nach Abspülen der Natronlösung verascht und zur Färbung der Boraxperle verwandt werden.

b. Boraxperle. — In der Oxydationsflamme tiefblaue Perle, die in der unteren Reductionsflamme nicht verändert wird. Die Perle längere Zeit in der kräftigsten oberen Reductionsflamme für sich oder besser noch mit Chlorplatinammonium behandelt wird unter Abscheidung von Kobalt oder Kobaltplatin völlig, aber erst nach langer Einwirkung entfärbt.

15. Palladiumverbindungen:

a. Am feinen Platindraht mit Soda in der oberen Oxydationsflamme werden die Palladiumverbindungen zu einer grauen, dem Platinschwamm gleichenden Masse reducirt, die im Achatmörser zerrieben silberweisse, glänzende ductile Metallflitterchen gibt. Die auf einen Glasscherben gespülten, getrockneten Flitter lösen sich mit rothbrauner Farbe in Salpetersäure. Setzt man ein Tröpfchen Cyanquecksilberlösung zu der Flüssigkeit, so erhält man durch Aufblasen von Ammoniak einen weissen flockigen Niederschlag, der sich in zugetropftem Ammoniak löst. Nach dem Eindampfen und Kochen mit Königswasser gibt die zu einem Tröpfchen eingedampfte Flüssigkeit einen schmutzig orangegelben krystallinischen Niederschlag von Chlorpalladiumammonium.

b. Die Lösung des Palladiums wird durch Zinnchlorür je nach dem Zusatz desselben blau, grün und braun gefärbt.

16. Platinverbindungen:

a. Geben in der oberen Oxydationsflamme mit Soda am feinen Platindraht geglüht ebenfalls eine graue schwammige Masse, die sich im Achatmörser zu glänzenden, silberweissen ductilen Metallflittern zerreiben lässt. Diese sind in Salpetersäure für sich und in Salzsäure für sich unlöslich, werden aber durch Königswasser, wenn das Platin rein war, mit hellgelber, wenn es Rhodium, Iridium oder Palladium enthielt, mit bräunlichgelber Farbe aufgelöst. Die Lösung gibt mit Cyanquecksilberlösung versetzt und mit Ammoniak angeblasen keinen weissen flockigen, sondern sogleich einen helleigelben krystallinischen Niederschlag von Chlorplatinammonium.

b. Zinnchlorür färbt Platinlösungen gelbbraun.

17. Iridiumverbindungen werden gleichfalls in der oberen Oxydationsflamme mit Soda geglüht zu Metall reducirt, das im Achatmörser zerrieben ein graues, nicht glänzendes und nicht im Mindesten ductiles Pulver bildet. Dieses ist nicht nur in Salpetersäure oder Salzsäure, sondern auch in Königswasser völlig unlöslich.

18. Rhodiumverbindungen unterscheiden sich von den Iridiumverbindungen nur dadurch, dass das in Königswasser unlösliche Metallpulver mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen, theilweise oxydirt wird und eine rosenroth gefärbte Lösung gibt.

19. Osmiumverbindungen geben in der Oxydationsflamme flüchtige Osmiumsäure von chlorartig stechendem, die Augen reizendem Geruche.

20. Goldverbindungen. — Ist Gold nur spurenweise mit erheblichen Massen Gangart gemengt, so lässt es sich nur nach dem alten Verfahren der Goldprobe*) concentriren und auffinden. Sonst erkennt man noch einige Zehntel Milligramm durch Reduction mit Soda im Kohlenstäbchen. Das dabei erhaltene gelbe glänzende ductile Metallkorn lässt sich in der Achatschale zu goldglänzenden Flitterchen zerreiben. Diese lösen sich nicht in Salzsäure oder Salpetersäure, aber ziemlich leicht in Königswasser zu einer hellgelben Lösung. Wird dieselbe in ein Streifchen von Fliesspapier aufgesogen und mit Zinnchlorür betupft, so entsteht Goldpurpur. Der Rest auf dem Glasscherben färbt

*) C. F. Plattner's Probierkunst, bearbeitet von Th. Richter, 1865, p. 541.

sich mit Eisenvitriollösung braun von ausgeschiedenem Golde, während die Flüssigkeit bei durchfallendem Lichte blau erscheint.

21. Verhalten der Silberverbindungen. — Kommt Silber spurenweise in Schlacken oder complicirten Erzgemengen vor, so lässt es sich ebenfalls nur nach dem alten bisher üblichen Verfahren des Abtreibens nachweisen*). Sind die Silberverbindungen nicht mit einer allzugrossen Menge fremder Stoffe gemischt, so kann man selbst verschwindend kleine Mengen derselben durch Behandlung mit Soda im Kohlenstäbchen noch leicht entdecken. Das reducirte weisse ductile Silberkörnchen löst sich leicht bei mässigem Erwärmen in Salpetersäure und gibt mit Chlorwasserstoff Chlorsilber, das durch sein Verhalten gegen Salpetersäure und Ammoniak erkannt wird. Es lässt sich durch diese Reaction noch weniger als $^1/_{10}$ Milligramm Silber leicht und mit Sicherheit nachweisen.

22. Kupferverbindungen:

a. Im Kohlenstäbchen mit Soda geben die Kupferverbindungen ein ductiles glänzendes Metallkorn, das an seiner kupferrothen Farbe leicht erkannt werden kann. Durch Zerreiben und Abschlämmen erhält man Metallflitter, die sich in ein Glasschälchen überspülen und in Salpetersäure leicht lösen lassen. Die blaue Lösung gibt auf dem Papierstreifen mit Blutlaugensalz einen braunen Niederschlag. Statt in einem Glasscherben kann man auch die Lösung des Metalls und seine Prüfung unmittelbar auf einem mit Salpetersäure betropften Streifen Filtrirpapier vornehmen.

b. Mit Borax am Platindraht. — Blaue Perle, die in der unteren Reductionsflamme nicht für sich, aber leicht nach Zusatz von sehr wenig Zinnoxyd in eine von Kupferoxydul rothbraun gefärbte Perle verwandelt werden kann. Wiederholt man abwechselnd in der unteren Oxydations- und Reductionsflamme die Reduction und Oxydation, so gelingt es leicht, ein durchsichtiges, von Kupferoxydul rubinroth gefärbtes Glas hervorzubringen, besonders wenn man die reducirte Perle sehr langsam sich oxydiren lässt.

23. Verhalten der Zinnverbindungen:

a. Im Kohlenstäbchen werden die Zinnverbindungen leicht zum weissen glänzenden ductilen Metallkorn reducirt. Die durch Zerreiben erhaltenen, auf ein Glasscherbchen übertragenen Metallflitterchen lösen sich schwierig in einem Tropfen Salzsäure zu einer Lösung, die

*) a. a. O. p. 512.

in Fliesspapier aufgesogen durch selenige Säure roth und durch tellurige Säure, die in Salzsäure gelöst ist, schwarz gefällt wird. Versetzt man die Lösung mit einer Spur gelösten salpetersauren Wismuthoxyds, so bringt ein Ueberschuss von Natronhydrat einen schwarzen Niederschlag von Wismuthoxydul hervor. Mit Salpetersäure behandelt gibt das Metall weisses unlösliches Zinnoxyd.

b. In einer Boraxperle, die mit Kupferoxyd schwach bläulich gefärbt ist, lassen sich die kleinsten Spuren einer Zinnverbindung mit grosser Sicherheit dadurch erkennen, dass sich die Perle im unteren Reductionsraum, wie beim Kupfer angegeben, rothbraun und rubinroth färbt.

24. Verhalten der Molybdänverbindungen:

a. Im Kohlenstäbchen mit Soda lässt sich das Molybdän zu einem grauen Pulver reduciren, aber so schwierig, dass seine Nachweisung auf diesem Wege unzweckmässig ist. Eben so geben einige Molybdänverbindungen in der oberen Reductionsflamme einen äusserst schwierig und unvollkommen herzustellenden Metallbeschlag auf Porzellan und färben dabei die Flamme grünlich. Man erkennt das Molybdän in seinen Verbindungen am Besten auf folgende Weise:

b. Die mit der Stahlklinge Fig. IV *a* auf dem Porzellanteller Fig. III feinzerriebene Probe wird auf der Hand mit Soda gemengt, die man durch Abschmelzen von einem Sodakrystall in der zur Mischung geeignetsten breiigen Beschaffenheit erhält. Hat man das hergestellte Gemisch in einer zwei bis drei Millimeter weiten Spirale von haarfeinem Platindraht einige Augenblicke in der Lampenflamme geschmolzen erhalten, so klopft man den noch weissglühenden flüssigen Inhalt der Spirale auf den Lampenteller ab, digerirt ihn mit 2 bis 3 Tropfen Wasser unter Erwärmen und saugt die über dem Bodensatz stehende klare Flüssigkeit in 3 bis 4 einige Millimeter breite Streifchen nicht zu feinen Filtrirpapiers auf.

α. Einer der Streifen mit Salzsäure befeuchtet ändert seine Farbe nicht, bringt man aber auf das befeuchtete Papier einen Tropfen Blutlaugensalz, so färbt er sich rothbraun.

β. Wird einer der Streifen allmählich mit einigen Milligramm Zinnchlorür betropft, so färbt er sich entweder schon in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen blau; wird er gelb oder gelbbraun, so muss noch etwas von der Lösung der Sodaprobe mit einer Capillarpipette hinzugefügt werden, um die blaue Färbung zum Vorschein zu bringen.

γ. Ein Tropfen Schwefelammonium auf den dritten Streifen ge-

bracht erzeugt eine braune Färbung und nach Zusatz von Salzsäure einen braunen Niederschlag, wobei sich das Papier im Umkreise des Niederschlages oft blau färbt.

δ. Der gelbe Phosphorsäureniederschlag, den die salpetersaure, Ammoniaksalze enthaltende Lösung der Molybdänsäure gibt, lässt sich in ähnlicher Weise hervorbringen.

c. Die wenig charakteristische Boraxperle ist im Oxydationsfeuer farblos, bei grösserem Molybdängehalt bläulich emailartig; im Reductionsfeuer dunkel von ausgeschiedenem Molybdänoxyd.

25. Verbindungen des Wolframs. — Die Reduction des Wolframs gelingt im Kohlehstäbchen mit Soda ebenfalls, eignet sich aber auch nicht zur Abscheidung oder Erkennung des Metalles. Man behandelt daher die Wolframverbindungen auf die eben beim Molybdän angegebene Weise, indem man die aus der Sodaschmelze erhaltene Flüssigkeit in Streifen von Fliesspapier aufsaugt.

α. Ein Streifen wird mit Salzsäure befeuchtet; er bleibt dabei weiss, färbt sich aber beim Erhitzen gelb; mit Blutlaugensalz befeuchtet entsteht keine Färbung.

β. Ein anderer Streifen mit Zinnchlorür betropft färbt sich schon in der Kälte oder beim Erwärmen blau.

γ. Ein Tropfen Schwefelammonium bringt auf dem Streifen weder für sich, noch nach Zusatz von Salzsäure eine Fällung hervor; das Papier färbt sich aber dadurch besonders beim Erwärmen blau oder grünlich.

26. Titanverbindungen geben mit Phosphorsalz in der Oxydationsflamme eine farblose Perle, die im Reductionsfeuer eine schwache Amethystfärbung annimmt. Nach Zusatz von etwas Eisenvitriol nimmt die Perle in der unteren Reductionsflamme die eigenthümliche rothe Farbe des venösen Blutes an, in der Oxydationsflamme lässt sich die hellbraune Eisenoxydfärbung beliebig oft wieder herstellen. Von Soda werden die Titanverbindungen unter Aufbrausen zu einer während des Glühens durchsichtigen, nach dem Erkalten undurchsichtigen Schmelze gelöst, die noch heiss mit Zinnchlorür betropft und in der unteren Reductionsflamme behandelt eine graue Masse bildet, welche sich in Salzsäure mit schwacher Amethystfärbung beim Erwärmen auf dem Lampenteller löst.

27. 28. Tantal- und Niobverbindungen zeigen dieselben Reactionen wie Titan.

29. Kieselerdeverbindungen:

a. Mit Soda in der Oxydationsflamme behandelt lösen sich die

Silicate mehr oder weniger unter Aufbrausen auf. Die heiss mit Zinnchlorür betropfte und zwischendurch geglühte Schmelze gibt beim Eindampfen auf dem Lampenteller keine Spur einer blauen Färbung, wodurch sich die Kieselerde von Titan-, Tantal- und Niobsäure unterscheidet. Eben so wenig gibt sie die von jenen Säuren hervorgebrachte blutrothe Färbung in einer Eisenoxydperle. Die Schmelze scheidet mit Wasser und Essigsäure vorsichtig versetzt und auf dem Lampenteller verdampft gelatinöses Kieselerdehydrat ab. Feine Splitterchen von Silicaten geben beim Schmelzen in der Phosphorsalzperle ein gelatinöses, in der geschmolzenen oder erkalteten Perle schwimmendes Kieselsäureskelett.

30. Verhalten der Chromverbindungen:

a. In der Platinspirale mit Soda unter wiederholtem Zusatz von Salpeter aufgeschlossen geben die Chromverbindungen eine hellgelbe Schmelze, die auf dem Lampenteller abgestossen und zerdrückt mit Wasser eine hellgelbe Lösung gibt. Wird diese Lösung vom Bodensatz durch vorsichtiges Abfliessenlassen getrennt und mit Essigsäure angesäuert, so färbt sie sich gelbroth und gibt in Papierstreifen angesogen mit Bleilösung einen gelben, mit Quecksilberoxydlösung einen rothen und mit Silberlösung einen rothbraunen Niederschlag. Durch Schwefelammonium, sowie durch Eindampfen mit Königswasser auf dem Lampenteller färbt sich die Lösung grün; ebenso mit Zinnchlorür.

b. Die Boraxperle wird in der Oxydationsflamme smaragdgrün gefärbt und verändert diese Färbung in der Reductionsflamme nicht.

31. Vanadinverbindungen:

a. Bei Behandlung von Vanadinverbindungen mit Soda und Salpeter in der Platinspirale entsteht eine hellgelbe Schmelze, deren mit Essigsäure angesäuerte Lösung durch salpetersaures Silberoxyd gelb gefällt wird. Die Schmelze gibt mit Königswasser eingedampft keine grüne, sondern eine gelbe oder gelbbraune Lösung, die erst auf Zusatz von Zinnchlorür blau wird. Enthält die Schmelze viel Vanadinsäure, so gibt ihre Lösung mit viel concentrirter kalter Salzsäure versetzt eine gelbbraune Färbung oder Fällung.

b. In der Boraxperle erzeugen die Vanadinverbindungen im Oxydationsfeuer eine grünlich-gelbe, im Reductionsfeuer eine grüne Färbung.

32. Manganverbindungen:

a. Sie geben in der Oxydationsflamme eine amethystfarbige und in der Reductionsflamme eine farblose Boraxperle.

b. Mit Soda am Platindraht entsteht, besonders leicht nach Zu-

satz von etwas Salpeter, eine nach dem Erkalten grün gefärbte Perle, aus der Wasser eine grüne Lösung auszieht, die nach Zusatz von Essigsäure roth wird und sich dann, oft unter Ausscheidung brauner Flocken, entfärbt.

33. Uranverbindungen:

a. Sie geben in der Oxydationsflamme eine gelbe Perle, die im Reductionsfeuer, besonders leicht nach dem Befeuchten mit Zinnchlorür, grün wird. Die Färbungen haben grosse Aehnlichkeit mit denen der Eisenverbindungen, lassen sich aber, wenn kein anderes färbendes Oxyd vorhanden ist, leicht dadurch unterscheiden, dass die Uranperle während des Glühens ein blaugrünes Licht ausgibt, ähnlich demjenigen, welches die Uranverbindungen beim Fluoresciren zeigen. Boraxperlen von Bleioxyd, Zinnsäure und einigen anderen Substanzen zeigen beim Glühen eine ähnliche Lichterscheinung, sind aber nach dem Erkalten nicht wie die Uranperle gefärbt.

b. Mit zweifach-schwefelsaurem Kali bis nahe zur Glühhitze in der feinen Platinspirale behandelt, werden die unlöslichen Uranverbindungen aufgeschlossen. Man zerreibt die Schmelze mit einigen Körnchen krystallisirtem kohlensaurem Natron und saugt die Flüssigkeit der zerriebenen etwas befeuchteten Masse in Fliesspapier auf. Auf dem mit Essigsäure befeuchteten Papier entsteht durch Blutlaugensalz ein brauner Fleck.

34. Phosphor enthaltende Verbindungen:

a. Sie lassen sich, selbst wenn sie mit grossen Mengen anderer Körper gemischt sind, leicht auf folgende Weise erkennen: Man bringt die geglühte, auf dem Porzellanteller fein zerdrückte Probe in ein strohhalmsdick ausgezogenes, unten zugeschmolzenes Glasröhrchen, und fügt ein zwei Linien langes Stückchen Magnesiumdraht hinzu, das von der Probe bedeckt sein muss. Wird das Röhrchen erhitzt, so entsteht unter lebhafter Feuererscheinung Phosphormagnesium. Der schwarze Inhalt des auf dem Porzellanteller zerdrückten Röhrchens gibt beim Anhauchen oder Benetzen mit Wasser den höchst charakteristischen Geruch des Phosphorwasserstoffs. In Ermangelung von Magnesiumdraht kann man eben so gut auch ein Stückchen Natrium anwenden.

b. Hat man sich überzeugt, dass die Probe in der oberen Oxydationsflamme keine Beschläge auf Porcellan gibt, so kann man die phosphorsauren Salze auch daran erkennen, dass sie am Platindraht mit Borsäure und einem Stückchen haarfeinem Eisendraht in der heissesten unteren Reductionsflamme ein blankes geschmolzenes Kügelchen

von Phosphoreisen geben, das mittelst des magnetischen Messers aus der unter Papier zerdrückten Borsäureperle ausgezogen werden kann.

35. Schwefelverbindungen:

a. Sie geben im Kohlenstäbchen mit Soda in der unteren Reductionsflamme eine Schmelze, die auf Silberblech befeuchtet dieses schwarz färbt. Da Selen und Tellur dieselben Reactionen hervorbringen, so muss man sich zuvor von der Abwesenheit dieser Stoffe dadurch überzeugen, dass auf Porzellan kein Tellur- oder Selenfleck erhalten werden kann.

b. Wo es sich um Schwefelmetalle und nicht um schwefelsaure Salze handelt, genügt eine einfache Erhitzung der Probe in der Flamme, um die Gegenwart von Schwefel an dem Geruche zu erkennen.

Es würde zu weit führen, die speciellen Wege in's Einzelne zu verfolgen, welche sich bei der Prüfung mehr oder weniger complicirter Gemenge aus den aufgeführten Versuchen ergeben. Es mag daher genügen, die Vorzüge der im Vorstehenden beschriebenen Methoden nur an einigen wenigen Beispielen zu zeigen.

1. Gemenge von Schwefelarsenik, Schwefelantimon und Schwefelzinn.

Wenn diese drei, nach dem gewöhnlichen Gange der qualitativen Analyse mit Schwefelalkalien ausgezogenen und durch Säuren wieder gefällten Schwefelverbindungen nur Spuren von Antimon und Zinn enthalten, ist die Nachweisung der beiden letzteren Metalle nach dem bisherigen Verfahren bekanntlich höchst umständlich und unsicher. Auf folgende Art lassen sich dieselben, selbst wenn die Menge des Zinns nur einige Tausendtel und die des Antimons nur einige Hunderttel des Gemenges beträgt, noch leicht und sicher nachweisen:

Man brennt etwa 3 Decigramm der Schwefelverbindungen auf einem Glasscherben ab *), welcher klein genug ist, um von der Lampenflamme allseitig umspült werden zu können, und schabt die wenigen Milligramme Rückstand mit dem Messer zusammen. Die benetzte Masse wird an das Ende eines Asbeststäbchens gestrichen und mit derselben ein starker Metallbeschlag am Probirrohr erzeugt. Um in diesem den gleichzeitigen Absatz von etwas Kohle, der bei den folgenden

*) Bruchstücke einer dünnwandigen Digerirflasche sind auch hier am Besten zu benutzen.

Operationen hinderlich sein würde, zu vermeiden, macht man die obere Reductionsflamme so schwach, dass sie als leuchtende Spitze kaum noch erkennbar ist. Hat man den Beschlag in einigen Tropfen Salpetersäure in der Randvertiefung des Lampentellers Fig. III aufgelöst, so verdampft man die Lösung unter ihrem Kochpunkt durch Erwärmen und Daraufblasen, wobei man dieselbe auf einen möglichst kleinen Raum zusammendrängt. Wird ein Tropfen völlig neutraler Silberlösung auf den Rückstand der Lösung in dem Augenblick, wo dieselbe eben trocken erscheint, getropft, so entsteht durch Anblasen und Befeuchten mit Ammoniak der charakteristische schwarze Fleck von antimonsaurem Silberoxydul, wobei gewöhnlich auch die Reaction des Arseniks mit zum Vorschein kommt.

Um das Zinn nachzuweisen werden einige kaum sichtbare Stäubchen der abgerösteten Schwefelverbindungen mit einer durch Kupferoxyd kaum bemerkbar gefärbten Boraxperle in der oberen Oxydationsflamme zusammengeschmolzen. Bringt man die Perle in den unteren Reductionsraum der Flamme, so färbt sich dieselbe von gebildetem Kupferoxydul rubinroth; wird dieselbe von zu reichlich ausgeschiedenem Oxydul hellbraun oder schwarzbraun und undurchsichtig, so braucht man sie nur einige Zeit in der oberen Oxydationsflamme hin- und herzuführen und von Zeit zu Zeit gegen das Licht zu halten, um das rubinrothe durchsichtige Glas zu erhalten, welches beliebig oft auf die angegebene Weise in der Oxydationsflamme zerstört und in der Reductionsflamme wieder hervorgebracht werden kann. Diese Reaction auf Zinn lässt sich nur in der unteren Reductionsflamme der nicht leuchtenden Gaslampe, nicht aber mit dem Löthrohr hervorbringen, da mittelst des letzteren das Kupferoxyd auch ohne Zinn zu Oxydul reducirt werden kann.

2. Blättererz, enthaltend Tellur, Selen, Antimon, Blei, Gold und Schwefel.

Nachdem der Schwefel durch den Geruch beim Erhitzen erkannt ist, erzeugt man zunächst einen Metallbeschlag am Probirglase, bringt einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure in ein anderes, nur wenig weiteres, etwas kürzeres Probirglas, und senkt jenes in dieses so ein, dass der Metallbeschlag von der Schwefelsäure umgeben ist. Bei langsam gesteigerter Erwärmung gibt sich das Tellur sogleich durch eine intensiv carminrothe Färbung der Schwefelsäure zu erkennen. Steigert man die Temperatur bis zum Kochen der Schwefelsäure, so wird das aufgelöste Tellur zuerst oxydirt; die rothe Farbe der Säure macht der schmutziggrünen des gelösten Selens Platz; die erkaltete

Lösung wird nun beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr schwarz von Tellur, sondern schwach gelblich-roth von ausgeschiedenem Selen, welches, wenn es nur spurenweise vorhanden war, am deutlichsten erkannt wird, wenn man von oben in die Mündung des über ein weisses Papierblatt gehaltenen Probirglases blickt. Da die käufliche Schwefelsäure oft Spuren von Selen enthält, so ist es zweckmässig, sich zuvor durch einen blinden Versuch von der Abwesenheit desselben in der anzuwendenden Säure zu überzeugen. Das Antimon des Blättererzes lässt sich ganz auf dieselbe Weise erkennen, wie es im vorhergehenden Beispiele angegeben ist. Um das Blei und Gold nachzuweisen, reducirt man eine Probe im Kohlenstäbchen, spült das goldhaltige Blei auf einen flachen Glasscherben und behandelt die getrockneten Metallflitterchen so lange, als noch etwas gelöst wird, mit mässig concentrirter Salpetersäure. Man dampft die Säure ab und löst den Rückstand in einigen Milligrammen Wasser. Die Lösung mittelst einer Capillarpipette auf ein anderes Schälchen gebracht, gibt mit einigen Milligrammen Schwefelsäure versetzt den charakteristischen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd. Das Gold, welches sich beim Auflösen des Bleies als ein braunes Pulver abscheidet, wird dadurch völlig ausgewaschen, dass man wiederholt Wasser darauf giesst und mit einer Pipette wieder absaugt. Von den getrockneten Goldstäubchen wird ein Theil im Kohlenstäbchen mit Soda geschmolzen und beim Zerreiben im Achatschälchen als goldglänzende Flitter erhalten. Der Rest wird mit Salzsäure geprüft, worin er unlöslich ist, durch Zusatz von Salpetersäure gelöst und nach dem Abdampfen mit Zinnchlorür auf Gold geprüft. Ein Centigramm der Probe, welches nur einige Zehntel Milligramm Gold enthält, reicht in geübter Hand für alle diese Reactionen aus.

Neues Reagens für die Alkalimetalle. Debray *) macht darauf aufmerksam, dass eine Auflösung von Phosphormolybdänsäure aus sauren Lösungen Kali, Caesiumoxyd, Rubidiumoxyd und Thalliumoxydul, nicht aber Natron und Lithion und ebensowenig die Lösungen anderer Metalloxyde fälle. $^1/_{500}$ Kali lässt sich mit Hülfe dieses Reagens in einigen Kubikcentimetern Lösung leicht erkennen. — Zur Bereitung der Phosphormolybdänsäure empfiehlt der Verf. das gelbe phosphormolybdänsaure Ammon mit Königswasser zu kochen bis das Ammoniak zersetzt ist. Durch Abdampfen lässt sich aus der Lösung das Hydrat

*) Bullet. mens. de la Soc. chim. de Paris 1866 Juin, p. 404.

der Säure krystallisirt erhalten. Die Lösung fällt selbstverständlich, ebenso wie die des zu gleichem Zwecke schon früher angewandten phosphormolybdänsauren Natrons, auch das Ammoniak und die Alkaloïde aus ihren Lösungen.

Neues Reagens auf Kali. Unter dieser Ueberschrift empfiehlt ein Herr „Plun-Rett" anstatt der Weinsteinsäure das saure weinsteinsaure Natron *). Da die Notiz in viele andere Zeitschriften übergegangen ist, so theile ich zur Steuer der Wahrheit mit, dass das saure weinsteinsaure Natron zum genannten Zwecke zuerst von W. Plunkett **) empfohlen worden ist und spreche die mir sehr wahrscheinliche Vermuthung aus, dass der Name „Plun-Rett" durch einen blossen Schreibfehler aus Plunkett entstanden ist. Weshalb die ganz bekannte und in die Anleitungen zur qualitativen Analyse längst übergegangene Sache ***) neuerdings die Runde durch viele Journale macht, vermag ich nicht zu erklären.

Trennung der Zirkonerde von Titansäure, Thorerde, den Cerbasen, der Yttererde und dem Eisenoxyde. Nachdem R. Hermann in einer ausführlichen Abhandlung †) gezeigt hat, dass es ihm eben so wenig als früher Berlin ††) gelungen sei die Zirkonerde durch fractionirte Fällung ihrer salzsauren Lösung mittelst Oxalsäure, beziehungsweise oxalsauren Ammons, in verschiedene Erden zu zerlegen und nachdem er sich in Folge dessen dahin ausgesprochen hat, dass Svanberg's Norerde nicht existire, gibt er in einer weiteren Abhandlung †††) neue Methoden an zur Scheidung der Zirkonerde von den in der Ueberschrift angeführten Körpern.

1. Trennung der Zirkonerde von der Titansäure. Dieselbe gründet sich auf das verschiedene Verhalten einer Auflösung von oxalsaurer Ammon-Zirkonerde und von oxalsaurer Ammon-Titansäure zu kohlensaurem Ammon. Fügt man zu einer Lösung von 10 Th. krystallisirtem basischem Chlorzirkonium ($ZrO, ZrCl + 9 HO$) in 1000 Th.

---

*) Aus dem Moniteur scientif. im Journ. de Pharm. et de Chim. [4] T. 3. 293.

**) Chem. Gaz. 1858. 217; Journ. de pharm. [3] 34. 371.

***) Fresenius, Anl. z. qual. An. 10. Aufl. S. 84, — 12. Aufl. S. 97.

†) Journ. f. prakt. Chem. 97. 321.

††) Ebendaselbst 58. 145.

†††) Ebendaselbst 97. 337.

Wasser eine Auflösung von 20 Th. oxalsaurem Ammon, so entsteht zwar anfänglich eine Trübung, welche aber, wenn die ganze Menge des Oxalates zugesetzt worden, wieder vollständig verschwindet. Giesst man diese Lösung in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammon, so scheidet sich auch bei längerem Stehen kein Niederschlag ab. — Eine gleich starke Lösung von Titansäure in Salzsäure verhält sich bei Zusatz oxalsauren Ammons genau wie die Zirkonerdelösung, giesst man aber die durch überschüssiges Oxalat wieder klar gewordene Flüssigkeit in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammon, so scheidet sich der grösste Theil der Titansäure als Hydrat ab. Bei einem Versuche schieden sich auf diese Weise von 10 Th. Titansäure 9,33 Theile ab, der Rest fiel beim Kochen der Flüssigkeit nieder.

Eigenthümlich verhält sich ein Gemenge der beiden Substanzen. Als eine salzsaure Lösung von 6 Th. Titansäure und 5,39 Th. Zirkonerde in 2000 Th. Wasser mit 40 Th. krystallisirtem oxalsaurem Ammon versetzt und die wieder klar gewordene Lösung in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammon gegossen wurde, schieden sich 5,03 Th. Titansäure als Hydrat aus, während der Rest von 0,97 Theilen von der Zirkonerde zurückgehalten wurde, um damit $^{1}/_{6}$ titansaure Zirkonerde ($6\,ZrO, TiO_2$) zu bilden. Nach dem Eindampfen und Glühen erhielt man 6,36 Th. $^{1}/_{6}$ titansaure Zirkonerde, welche nach obiger Formel bestehen aus 5,21 Th. Zirkonerde und 1,15 Th. Titansäure. Rechnet man diese 1,15 Th. zu den erst erhaltenen 5,03 Th. Titansäure, so ergeben sich 6,18 Th. anstatt der angewandten 6 Theile.

Man kann also nach dem Verfasser Titansäure und Zirkonerde durch Fällen ihrer Lösung in oxalsaurem Ammon mittelst kohlensauren Ammons scheiden, hat aber dabei zu berücksichtigen, dass jenes Gemenge dabei in Titansäure und $^{1}/_{6}$ titansaure Zirkonerde zerfällt. Aus letzterer Verbindung kann man die Zirkonerde leicht in reinem Zustande darstellen, indem man ihre Lösung in Salzsäure der Krystallisation unterwirft, wobei reine basisch salzsaure Zirkonerde krystallisirt, während die Titansäure vollständig in der sauren Mutterlauge gelöst bleibt.

Weitere Versuche, aus denen hervorginge, dass bei obiger Trennung durch kohlensaures Ammon auch bei veränderten Verhältnissen der beiden Körper und abweichender Verdünnung doch immer genau $^{1}/_{6}$ titansaure Zirkonerde in Lösung bleibt, hat der Verfasser nicht mitgetheilt.

2. Trennung der Zirkonerde von der Thorerde. Diese beiden Basen trennt der Verf. durch Versetzen ihrer salzsauren Lösung mit überschüssigem oxalsaurem Ammon. Dabei wird die Thorerde bleibend als oxalsaure Thorerde gefällt, während die Zirkonerde

wieder in Lösung übergeht und nach dem Abfiltriren der oxalsauren Thorerde durch Ammoniak gefällt werden kann. — Als der Verf. eine 5 Th. Thorerde und 5,39 Th. Zirkonerde enthaltende salzsaure Lösung mit 2000 Th. Wasser verdünnte und 40 Th. krystallisirtes oxalsaures Ammon zufügte, erhielt er durch Glühen des ersten Niederschlages 5,07 Thorerde und durch Glühen des aus dem Filtrat durch Ammoniak gefällten 5,32 Zirkonerde.

3. Trennung der Zirkonerde von den Cerbasen, der Yttererde und dem Eisenoxyde. Die Scheidung dieser Basen bewerkstelligt der Verf. durch Kochen ihrer Lösung mit unterschwefligsaurem Natron bei Anwesenheit von so viel Wasser, dass auf 1 Theil der Oxyde etwa 100 Theile Wasser kommen. Diese Verdünnung ist erforderlich, um der Ausscheidung der unterschwefligsauren Cerbasen vorzubeugen. Zu der in angegebener Weise verdünnten Lösung setzt man auf 1 Th. der Oxyde 4 Th. kryst. unterschwefligsaures Natron und bringt zum Kochen. Dabei scheidet sich die in Wasser ganz unlösliche und leicht auswaschbare unterschwefligsaure Zirkonerde ab. Nach dem Glühen des Niederschlages bleibt Zirkonerde zurück. Man schmelze dieselbe mit saurem schwefelsaurem Ammon, löse in Wasser und fälle die Zirkonerde durch Ammoniak. Enthielten die Oxyde auch Titansäure und Thorerde, so werden diese zusammen mit der Zirkonerde durch das unterschwefligsaure Natron gefällt und sind dann durch das nachstehende Verfahren von der Zirkonerde zu trennen.

Die Cerbasen, die Yttererde und Eisenoxydul finden sich in der von der unterschwefligsauren Zirkonerde etc. abfiltrirten Flüssigkeit. Man fälle sie — nach Ueberführung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd — durch Ammon und trenne sie nach den bereits hinreichend bekannten Methoden.

4. Trennung von Zirkonerde, Titansäure, Thorerde, Cerbasen, Yttererde und Eisenoxyd. Aus dem in 3 Gesagten ergibt sich, dass beim Kochen einer genügend verdünnten Lösung der in der Ueberschrift genannten Substanzen mit unterschwefligsaurem Natron mit der Zirkonerde Titansäure und Thorerde gefällt werden. Es bedarf diese Angabe aber des Zusatzes, dass die Thorerde durch unterschwefligsaures Natron nicht vollständig gefällt wird. Es bleibt in 1200 Th. Flüssigkeit ungefähr 1 Th. Thorerde gelöst. Diese gelöst gebliebene Thorerde muss daher jedesmal durch eine eigene Analyse mit abgewogenen Mengen der gefundenen Bestandtheile controlirt und dann der durch das unterschwefligsaure Natron abgeschiedenen Menge hinzugerechnet werden.

Der durch unterschwefligsaures Natron gefällte, alle Zirkonerde, alle Titansäure und den grössten Theil der Thorerde enthaltende Niederschlag wird noch nass vom Filter genommen und in Salzsäure gelöst. Die Lösung filtrirt man von ausgeschiedenem Schwefel ab, verdampft sie im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz, löst den Rückstand in Wasser, fügt auf 1 Th. der Oxyde 4 Th. krystallisirtes oxalsaures Ammon hinzu, filtrirt die oxalsaure Thorerde ab und behandelt das Filtrat zur Trennung, beziehungsweise zur Bestimmung der Zirkonerde und Titansäure nach 1.

Tantalsäure, Niobsäure, (Ilmensäure) und Titansäure. Ueber die in den Columbiten und Tantaliten enthaltenen Metallsäuren ist eine ganze Reihe neuer höchst wichtiger Arbeiten erschienen, so die umfassenden Untersuchungen Marignac's *), so die Arbeiten Blomstrand's**) die Forschungen von H. Deville und L. Troost***) und die Abhandlung R. Hermann's†). Durch diese Arbeiten sind viele früheren Irrthümer berichtigt und manche bisher streitigen Punkte in's Klare gebracht worden. Als abgeschlossen aber scheint der Gegenstand noch nicht betrachtet werden zu können, da in vielen und wichtigen Dingen die Ansichten Hermann's denen Marignac's und Blomstrand's schroff und unvermittelt entgegenstehen. — Ehe ich zu dem besonderen Gegenstande meiner Berichterstattung — der Trennung der in der Ueberschrift genannten Säuren — übergehe, schicke ich die wichtigsten Resultate der neuen Forschungen in kürzester Fassung voraus, auf dass dem Folgenden der Boden bereitet, auch klar gestellt wird, in wieweit die Ansichten der verschiedenen Forscher übereinstimmen und in welchen Punkten sie differiren.

1. Es gibt nur eine Säure des Niobs. Marignac nennt sie Niobsäure, gibt ihr die Formel $Nb_2\Theta_5$ oder (O = 8) NbO_5 und dem Niob das Aeq. 94 (H = 1). Die Niobsäure enthält in 100 Thln. 70,15 Niob und 29,85 Sauerstoff. — Es ist diess nach ihm dieselbe Säure, welche H. Rose Unterniobsäure und Hermann niobige Säure nannte. — Letzterer gibt dagegen seiner „niobigen Säure" die Formel Nb_2O_3

*) Bibliothèque universelle et Revue Suisse, T. XXIII, livraisons de Juillet et Août 1865, de Janvier et de Juin 1866.

**) Oefversigt af Akad. Förh. 1864. 21. 541; Journ. f. prakt. Chem. 97. 37 und „om tantalmetallerna, Lund 1866", Journ. f. prakt. Chem. 99. 40.

***) Compt. rend. séance du 12. Juin 1865.

†) Journ. f. prakt. Chem. 99. 21.

und dem Niob das Aeq. 52,8 *) und theilt einen neuen Versuch mit, der ihm 80,72 Proc. Niob und 19,28 Proc. Sauerstoff lieferte, während die Berechnung nach seinen Voraussetzungen 81,48 und 18,52 ergibt. — Die von H. Rose als Niobsäure (früher als Pelopsäure) bezeichnete Säure ist — darüber sind die sämmtlichen Forscher einig — ein Gemenge von Tantalsäure und Niobsäure (niobiger Säure) in wechselnden Mengen.

2. Die Niobsäure kommt in den Niobmineralien nie allein vor, sondern immer zusammen mit Tantalsäure. Auch in Betreff dieser Angabe herrscht eine Differenz der Ansichten nicht, ebensowenig darüber, dass aus der Unkenntniss dieser Thatsache viele der früheren Irrthümer und auch die Ansicht von Kobells hervorging, es existire eine von der Niobsäure (der Unterniobsäure H. Rose's) verschiedene Diansäure (vergl. unten 8). Nach Marignac enthalten die genannten Mineralien in der Regel auch etwas Titansäure und oft ein wenig Zinnsäure, aber die letzteren beiden sind nach seiner Meinung nicht als zu der Verbindung gehörig, sondern als ihr beigemengt zu betrachten.

3. Das specifische Gewicht der durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali oder Ammon, Waschen und Rothglühen dargestellten Niobsäure schwankt nach Marignac zwischen 4,37 und 4,46, — der durch fortgesetztes Rösten des durch Fluorammonium-Nioboxyfluorids dargestellten zwischen 4,51 und 4,53.

4. Das specifische Gewicht der Columbite und Tantalite ist um so grösser, je bedeutender ihr Gehalt an Tantalsäure. Es ergibt sich diess deutlich aus der folgenden von Marignac gegebenen Zusammenstellung:

			Spec. Gew.	Tantalsäure.
1.	Columbit von	Grönland	5,36	3,3 Proc.
2.	» »	Acworth (New-Hampshire	5,65	15,8 »
3.	» »	la Vilate, près Limoges	5,70	13,8 »
4.	» »	Bodenmais (Dianit) .	5.74	13,4 »
5.	» »	Haddam (Connecticut)	5,85	10,0 » ?
6.	» »	Bodenmais	5,92	27,1 »
7.	» »	Haddam	6,05	30,4 »
8.	» »	Bodenmais	6,06	35,4 »
9.	» »	Haddam	6,13	31,5 »
10.	Tantalit . . . . ,		7,03	65,6 »

*) Vergl. diese Zeitschrift IV. 270.

Den Umstand, dass die Zunahme des spec. Gewichts mit dem Gehalt an Tantalsäure nicht in gleichem Verhältniss wächst, erklärt Marignac einerseits aus der nur annähernden Bestimmung der Tantalsäure, andererseits aus der Anwesenheit von Zinnsäure, welche namentlich in den Columbiten von Haddam in grösserer Menge enthalten ist.

5. Die weisse Chlorverbindung des Niobs ist nach Marignac und nach Blomstrand ein Oxychlorid von der Formel $Nb\Theta Cl_3$ oder NbO_2Cl_3. Es geht diess nach Marignac's Angaben sowohl aus der Analyse als aus der Bestimmung der Dampfdichte hervor, welche Deville und Troost veröffentlicht haben. — Blomstrand führt ausdrücklich an, dass die weisse Verbindung, im Strome eines indifferenten Gases geglüht, in Niobsäure und gelbes Chlorid zerfalle. Ganz im Gegensatze zu diesen Angaben gibt Hermann der weissen Verbindung die Formel Nb_2Cl_3 (Nb = 52,8). Dieselbe verlangt 50,18 Proc. Chlor, während Marignac 49,40 und Hermann 50,09 Proc. fanden. (Man darf dabei nicht vergessen, dass Hermann sein Niobäquivalent zwar nicht allein, aber doch insbesondere gerade aus der Analyse der weissen Chlorverbindung abgeleitet hat*). — Dem gelben Chlorniob gibt Marignac die Formel $NbCl_5$, Hermann die Formel $NbCl_3$ (Nb = 52,8). Nach letzterer müsste die Substanz 66,83 Proc. Chlor enthalten, während Marignac 65,28, — 65,23 und 65,22 Proc. fand. Die Marignac'sche Berechnung fordert (Nb = 94) 65,38.

6. Die Tantalite und Columbite sind nach Marignac und nach Blomstrand zusammengesetzt nach der Formel $RO, Ta(Nb)O_5$; sie zeigen also das Sauerstoffverhältniss 1 : 5, — während nach Hermann dieses Verhältniss bei den Tantaliten 1 : 4,5 ist, bei den Columbiten zwischen 1 : 3 und 1 : 4 schwankt.

7. Nach Marignac ist die Ilmensäure Hermann's**) nicht die Sauerstoffverbindung eines besonderen Elements, sondern mit Tantalsäure und Titansäure verunreinigte Niobsäure. Aus durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigtem Kalium - Nioboxyfluorid dargestellte Niobsäure vom spec. Gew. 4,5, welche unter Berücksichtigung dieses spec. Gew. nach Hermann's früheren Angaben mehr als die Hälfte Ilmensäure hätte enthalten müssen, lieferte Marignac, als er Hermann's Methode zur Trennung der Ilmensäure von der Niobsäure anwandte (diese Zeitschr. 4. 269) einen ungelösten Theil der

*) Diese Zeitschrift 4. 269.

**) Journ. f. prakt. Chem. 95. 65; diese Zeitschrift 4 271.

Säure (Niobsäure) und einen gelösten (vermeintliche Ilmensäure), welche in ihrem spec. Gew. von einander und von der ursprünglich angewandten Säure kaum irgend, nämlich nur in den Grenzen 4,47 bis 4,52, abwichen. — Hermann entgegnete darauf, dass Marignac bei dem öfteren Umkrystallisiren des Kalium-Nioboxyfluorids das Ilmen in den Mutterlaugen habe verlieren können, dass er auch nicht seine (Hermann's) ursprüngliche, sondern eine modificirte Methode der Ilmensäure-Darstellung angewandt habe und schliesst endlich aus dem Umstande, dass das Kaliumnioboxyfluorid beim Umkrystallisiren gegen Ende ein Salz gab, dessen Metall ein niedereres Aequivalent als Niob hatte (eine Thatsache, welche Marignac auf die Anwesenheit von Titan zurückführt), die Säure, welche Marignac in Händen gehabt, habe in der That Ilmensäure enthalten. — Hermann stellte zur neuen Stütze seiner Ansicht von der Existenz der Ilmensäure Kalium-Ilmenfluorid dar. Er schildert das Doppelsalz als aus kleinen, stark glänzenden Krystallen bestehend. Dieselben bildeten dem Anscheine nach quadratische Prismen und hatten daher ganz das Ansehen des Kalium-Nioboxyfluorids. Das Salz löste sich in kochendem Wasser. Beim Erkalten der Flüssigkeit erstarrte dieselbe zu einem, aus zarten Blättchen bestehenden Krystallbrei; nach dem Abfiltriren und Trocknen blieb eine perlglänzende Salzmasse, welche 31 Th. Wasser von 15° R. zur Lösung brauchte. Kalium-Nioboxyfluorid löst sich nach Marignac bei dieser Temperatur in 12—13 Theilen und Kaliumtantalfluorid in 151—157 Th. Wasser. Das Salz lieferte 33,17 Proc. einer Säure von 3,4 spec. Gew., welche sich in Salzsäure mit gelber Farbe löste.

8. Bekanntlich hatte v. Kobell*) gefunden, dass die aus Samarskit, Euxenit etc. dargestellte Säure mit Salzsäure von 1,14—1,17 und Stanniol gekocht ein Schäumen und eine Bläuung verursache und dann mit Wasser versetzt eine vollkommene, saphirblaue Lösung gebe, während die Säure aus Columbit von Bodenmais unter gleichen Verhältnissen eine merkliche Lösung nicht erfahre und keine blaue Flüssigkeit liefere. Er hatte hieraus geschlossen, dass in jenen Mineralien eine von der Niobsäure verschiedene Säure enthalten sein müsse und dieser den Namen Diansäure gegeben. Hermann**) fand zwar v. Kobell's Versuche bestätigt, schrieb aber die Verschiedenheit der Reaction dem Umstande zu, dass die Säure aus Columbit von Bodenmais etwa

*) Journ. f. prakt. Chem. 79. S. 291 u. 83, S. 193 u. 449.
**) Ebendaselbst 79. 291.

$^1/_8$ Tantalsäure enthalte. Somit erkannte er und ebenso H. Rose und Oesten wie auch Deville und Damour die Existenz einer besonderen Diansäure nicht an. — Auch in Betreff der Einwirkung des Zinks und der Salzsäure auf Niobsäure herrschten Meinungsverschiedenheiten. Während H. Rose und v. Kobell angeben, unter deren Einwirkung liefere Niobsäure nie eine blaue Färbung der Flüssigkeit, versicherte Hermann, dass sie zuweilen eintrete, dass man aber auf ihr Auftreten nicht sicher rechnen könne. Marignac fand letztere Angabe bestätigt. Kocht man nach ihm Niobsäurehydrat mit Salzsäure und filtrirt, so enthält das sehr saure Filtrat nur sehr wenig Niobsäure. Fügt man Zink hinzu, färbt es sich braun, dann scheidet sich bei fortgesetzter Einwirkung des Zinks oder bei Zusatz von Ammoniak alles Niob als braunes Oxyd aus. Der auf dem Filter gebliebene in concentrirter Salzsäure fast unlösliche Rückstand löst sich leicht in Wasser und liefert eine kaum trübe und durch Filtriren vollkommen klar zu erhaltende Lösung. Bringt man in diese Zink, so nimmt sie allmählich eine intensiv blaue Farbe an und bleibt anfangs klar, bei längerer Einwirkung des Zinks aber schlägt sich alles Niob als blaues Oxyd nieder. Das braune wie das blaue Oxyd liefern, wenn man sie mit saurem schwefelsaurem Kali schmelzt und die Schmelze mit Wasser behandelt, eine vollkommen gleiche Säure, denn nach dem Lösen in Flusssäure erhält man nach Zusatz von Fluorkalium aus der einen wie aus der anderen dasselbe Doppelsalz.

Nach Blomstrand treten die erwähnten Niobreactionen um so schwächer und unbestimmter hervor, je mehr Tantalsäure der Niobsäure beigemischt ist und diess erklärt, weshalb v. Kobell aus manchen Mineralien eine Säure abschied, welche die Reaction mit Zinn gab, während die aus anderen Mineralien sie nicht gab. Jene enthielten verhältnissmässig reine, diese eine sehr stark mit Tantalsäure verunreinigte Niobsäure. — v. Kobell*) findet es aber immerhin noch räthselhaft, dass sich ein Gemisch von ächter Tantalsäure (aus dem Tantalit von Kimito dargestellt) und von der Säure aus Tyrit oder Dianit (relativ reine Niobsäure enthaltend) sich nicht so verhält wie das Gemenge von Tantal- und Niobsäure, welches man direct aus dem Columbit von Bodenmais erhält. Es wird nämlich aus jenem Säuregemisch mit Salzsäure und Zinn eine blau oder grün filtrirende Flüssigkeit erhalten, während aus der tantalsäurehaltigen Niobsäure des Columbits von Bodenmais wie erwähnt eine gefärbte Flüssigkeit nicht erhalten werden kann.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 136. 299.

9. In Betreff der Verbindungen der Niobsäure mit Kali, sowie der Verbindungen des Nioboxyfluorids und Niobfluorids mit Fluoralkalimetallen, Fluorzink und Fluorkupfer verweise ich auf die Marignac'sche Originalabhandlung, sowie die Entgegnungen Hermann's, — in Betreff des Atomgewichtes des Niobs aber auf den letzten Abschnitt des Berichtes.

Trennung der Niobsäure und Tantalsäure. Die Methoden, welche von H. Rose und von Hermann zur Trennung der Niobsäure und Tantalsäure angewandt worden sind, bezeichnet Marignac *) als gänzlich ungenau. Seine neuen Methoden gründen sich auf den verschiedenen Grad der Löslichkeit des Kalium-Tantalfluorids und des Kalium-Nioboxyfluorids. — Wir betrachten erst die beiden Verbindungen, dann die Ausführung der Trennungsmethode.

Das Kalium-Tantalfluorid löst sich in 151 bis 157 Thln. eines mit Fluorwasserstoffsäure angesäuerten Wassers von gewöhnlicher Temperatur, bei Zusatz von sehr wenig Fluorwasserstoffsäure werden sogar 200 Thle. erfordert. Reines Wasser löst sie zwar auch, aber die Flüssigkeit trübt sich nach einiger Zeit. Es stellt feine Nadeln dar, welche sich auf einem Filter leicht auswaschen lassen und nach dem Auspressen und Trocknen nicht zusammenhängen, enthält kein Wasser und kann ohne an Gewicht zu verlieren bei 100° C. getrocknet werden. 56,48 Theile liefern 100 Theile Tantalsäure, entsprechend der Formel $2\,KF, TaF_5$ *). — Behandelt man dieses Salz mit reinem Wasser einige Zeit hindurch in Siedehitze, so zersetzt sich ein ansehnlicher Theil desselben. Es bildet sich ein unlöslicher, pulverförmiger Rückstand, ein Theil des nicht zersetzten Salzes geht in Lösung über und krystallisirt beim Erkalten aus, in der Mutterlauge bleibt Fluorwasserstoff-Fluorkalium. Entfernt man die Mutterlauge und kocht man 3 oder 4 Mal mit neuen Mengen Wasser, so geht schliesslich das Salz gänzlich in die unlösliche Verbindung über, deren Formel $Ta_2\Theta_5 + 2\,(2\,KF, TaF_5)$ oder $(O = 8)$ $TaO_5 + 2\,KF, TaF_5$ ist. Das Pulver kann aber nicht als ein Gemenge von Tantalsäure mit Kalium-Tantalfluorid betrachtet werden, denn es ist in siedendem Wasser ganz unlöslich. — Die Bildung dieser unlöslichen Verbindung gibt ein Mittel an die Hand, die Gegenwart der geringsten Menge des Kalium-Tantalfluorids in Kalium-Nioboxyfluorid zu erkennen. — In Fluorwasserstoff-

*) In den S. 384 citirten Abhandlungen.

**) Vergl. den letzten Abschnitt des Berichtes, Atomgewicht des Tantals.

säure löst sich das unlösliche Salz leicht, aus der Lösung krystallisirt Kalium-Tantalfluorid mit Hinterlassung einer nicht mehr krystallisationsfähigen syrupartigen Mutterlauge. — Ob Kalium-Tantalfluorid rein und frei von Kalium-Nioboxyfluorid ist, lässt sich leicht ermitteln: man braucht nur das Wasser, mit welchem die Kryställchen ausgewaschen werden, von Zeit zu Zeit mit Galläpfelaufguss zu prüfen. So lange hierdurch noch ein zinnoberrother Niederschlag entsteht, enthält das Waschwasser noch von der Niobverbindung, sobald aber der Niederschlag bloss schwefelgelb erscheint, ist die Tantalverbindung rein. In zweifelhaften Fällen darf man die Farbe des Niederschlages erst nach 1 bis 2 Stunden beurtheilen, weil die durch die Niobverbindung veranlasste rothe Färbung erst dann mit voller Intensität hervortritt.

Das Kalium-Nioboxyfluorid löst sich in 12,5 bis 13 Thln. kalten Wassers, viel leichter noch in siedendem: aus der heiss bereiteten Lösung krystallisirt es beim Erkalten wieder aus. Es bildet feine, perlmutterglänzende Lamellen, welche auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, ausgepresst und getrocknet, eine perlmutterglänzende, schiefrige, sich fettig anfühlende Masse liefern. Dass die Lösung des Kalium-Nioboxyfluorids mit Galläpfelaufguss einen zinnoberrothen Niederschlag liefert, wurde bereits erwähnt. — Das blättrige Kalium-Nioboxyfluorid kann — und es ist diess für die unten zu beschreibende Trennung wichtig — bei Ueberschuss concentrirter Fluorwasserstoffsäure in Kalium-Niobfluorid, $2\,KF, NbF_5$, übergehen, welches in Nädelchen von derselben Form wie das Kalium-Tantalfluorid erscheint. Sollte sich übrigens auch diese Verbindung bilden, wozu die Umstände kaum je bei Ausführung der Trennungsmethode eintreten werden, so würde sie sich doch gleich zu erkennen geben, weil sie bei Einwirkung von Wasser, also schon beim Auswaschen, in Kalium-Nioboxyfluorid übergeht. — Das letztere hat die Formel $2\,KF, NbO_2F_3 +$ 2 aq. oder ($\Theta = 16$) $2\,KF, Nb\Theta F_3 + H_2\Theta$ *). Es verliert sein Wasser schon fast vollständig bei 100° C., kann aber ohne Zersetzung zu erleiden bei 180—200° C. getrocknet werden. So getrocknetes verbreitet bei Rothglühhitze zum Schmelzen gebracht sauren Geruch, verliert dabei aber nur unbedeutend an Gewicht.

*) Hermann verwirft diese Formel gänzlich und betrachtet die Verbindung als $2\,KF + NbF_3 + 2\,HO$, aus der sich unter Anwendung des Hermann'schen Niobäquivalentes Gehalte an Kalium, Fluor und Wasser berechnen, welche mit den von Marignac gefundenen befriedigend übereinstimmen.

Die Ausführung der Trennungsmethode. Nachdem die Mineralien nach H. Rose's Verfahren durch Aufschliessen mit 5 Theilen sauren schwefelsauren Kalis zersetzt und das Gesammtgewicht der Tantal- und Niobsäure bestimmt ist, schmelzt man das geglühte Gemenge der Säuren neuerdings mit saurem schwefelsaurem Kali und kocht die Schmelze wiederholt mit neuen Mengen Wassers aus, um die Schwefelsäure so weit möglich zu entfernen. Den Rückstand löst man in Fluorwasserstoffsäure, erhitzt zum Kochen und fügt eine geringe Menge Fluorwasserstoff-Fluorkalium zu, z. B. für jeden Gramm der Metallsäuren 0,25 Grm. Gibt die Lösung beim Erkalten keine Krystalle, so concentrirt man sie durch Erhitzen, bis ihr Volum etwa 7 CC. für je 1 Grm. der Metallsäuren beträgt. Ist Tantalsäure zugegen, so krystallisirt jetzt beim Erkalten das Kalium-Tantalfluorid heraus. Man sammelt es auf einem gewogenen Filter, wäscht es aus, bis das Waschwasser mit Galläpfelaufguss keinen orangefarbenen Niederschlag mehr gibt (siehe oben) und trocknet bei 100 °. — Die Behandlung setzt man in derselben Weise fort, indem man das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat wiederum mit etwas Fluorwasserstoff - Fluorkalium versetzt. Man erkennt leicht den Punkt, bei welchem sich den nadelförmigen Kryställchen des Kalium-Tantalfluorids die lamellenförmigen des Kalium - Nioboxyfluorids beimengen. Sind solche aufgetreten, so fügt man ein wenig Wasser zu, bis sie sich eben wieder gelöst haben, und filtrirt erst dann. — Hat man das Gemenge der Säuren anfangs gewogen, so genügt es aus der erhaltenen Tantalverbindung die Tantalsäure zu berechnen und deren Gewicht von dem Gewicht des Säuregemenges abzuziehen, um die Menge der Niobsäure zu finden. — Ist das Säuregemenge anfangs nicht gewogen worden, so kann man zwar das Niob gänzlich in Kalium-Nioboxyfluorid überführen und diess wägen, aber es ist dann schwer einen Verlust zu vermeiden und man thut daher besser nach Abscheidung des Tantals die niobhaltige Flüssigkeit mit Schwefelsäure abzudampfen und den Rückstand zur Gewinnung der Niobsäure mit Wasser zu behandeln.

Die Methode eignet sich offenbar besser für grössere als für kleinere Mengen, aber die Unterschiede in den Resultaten sind bei Ausführung der Trennung in grossem und in kleinem Maassstabe doch nicht so gross, als man meinen könnte; so erhielt Marignac, als er die Methode auf 60 Grm. Columbit von Limoges und auf 2 Grm. desselben anwandte, 13,8 und 12,2 Proc. Tantalsäure.

Trennung der Niobsäure von der Titansäure. Auch die Trennung dieser Säuren, welche — weil die Titansäure ein steter Begleiter der Niobsäure in den Columbiten ist — von grosser Wichtigkeit bei der Analyse dieser Mineralien ist, gründet Marignac *) auf die verschiedene Löslichkeit des Kalium-Titanfluorids und des Kalium-Nioboxyfluorids in Wasser, aber — obgleich diese Methode nach Marignac noch die beste ist — liefert sie nach dessen eigenem Ausspruche kaum annähernde Resultate. — Das Kalium-Titanfluorid gleicht ganz dem lamellenförmigen Kalium-Nioboxyfluorid, wie auch dem Kalium-Wolframfluorid, mit welchen beiden es isomorph ist. Ueber seine Löslichkeit in Wasser von verschiedenen Temperaturgraden theilt Marignac die nachstehende kleine Tabelle mit:

1	:	78	bei	20°	C.
1	:	96	„	14°	„
1	:	110	„	10°	„
1	:	129	„	6°	„
1	:	150	„	3°	„
1	:	177	„	0°	„

Die Verbindung ist somit bei gewöhnlicher Temperatur leichter löslich als das Kalium-Tantalfluorid, aber schwerer löslich als das Kaliumnioboxyfluorid. Specielle Angaben, wie man zur Trennung der 3 Verbindungen zu verfahren habe, hat Marignac nicht mitgetheilt.

Analyse der Columbite und Tantalite. In Betreff der Aufschliessung dieser Mineralien fand Blomstrand *) keine bessere Methode als die schon von Berzelius angewandte mittelst sauren schwefelsauren Kalis, oder — wenn Alkalien zu bestimmen sind — mittelst sauren schwefelsauren Ammons. Im letzteren Falle ist besondere Vorsicht nöthig, dass sich nicht beim Behandeln der Schmelze mit Wasser Tantalsäure in ansehnlicher Menge mit auflöst.

Zur Abscheidung der Zinn- und Wolframsäure ist der Verf. ebenfalls zu der Berzelius'schen Methode, d. h. zur wiederholten Behandlung mit Schwefelammonium zurückgekehrt. Das H. Rose'sche Verfahren, Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel, lieferte ihm nicht immer gute Resultate: bei zu starker Hitze bildete sich niobsaures Kali und ging mit den Sulfosalzen des Zinns und Wolframs in Lösung, — bei zu schwacher Hitze dagegen blieb die Einwirkung

*) A. a. O.

**) In den S. 384 citirten Abhandlungen.

unvollständig. Nach Ausfällung der Schwefelmetalle durch Salpetersäure muss die resultirende saure Lösung bis zur Trockne abgedampft werden, um einen Verlust an Wolfram zu verhüten. Wolfram und Zinn trennte der Verf. durch Behandlung der Lösung des zinn- und wolframsauren Kalis mit Chlorammonium. — Die nicht selten in geringer Menge anwesende Zirkonerde zog derselbe aus der mit saurem schwefelsaurem Kali erhaltenen Schmelze nach vorgängiger Digestion mit Schwefelammonium durch wiederholte Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure aus und fällte sie aus der eisenhaltigen Lösung mittelst unterschwefligsauren Natrons, oder er bewirkte die Trennung von Eisen mit Schwefelammonium nach Zusatz von Weinsteinsäure. — Auch Blomstrand gelang die Ermittelung eines genauen Verfahrens zur Trennung der Niobsäure von Titansäure nicht, er bemerkt nur, dass das Titan in dem weissen Rauch enthalten sei, welcher bei Darstellung der Chloride entweicht, und dass sie nur in einigen Yttroniobaten in nennenswerther Menge vorkomme. Eisen, Mangan und Magnesia trennte er auf gewöhnliche Weise und die Menge der Tantal- und Niobsäure bestimmte er auf einem indirecten Weg, in Betreff dessen ich — da er der von Marignac ermittelten, oben mitgetheilten directen Scheidungsmethode gegenüber zurücktreten muss — auf die Originalabhandlung verweise.

Niobsäure und Tantalsäure im Zinnstein von Montebras. H. Caron*) theilt mit, dass er im Zinnstein von Montebras Niobsäure und Tantalsäure und zwar zu 2—3 Proc. und in einzelnen Fällen bis zu 5 Proc. gefunden habe. Er beschreibt 2 Wege, welche er bei der Abscheidung angewandt hat.

1. 100 Theile des von der Gangart befreiten, fein gepulverten und geschlämmten Minerales werden mit 25 Th. Kohlenpulver und 15 Th. trocknem kohlensaurem Natron in einem Thontiegel geschmolzen und die Masse in einen eisernen Mörser ausgegossen. Man erhält einen Zinnregulus und eine die Niob- (und Tantal-) Säure enthaltende Schlacke. Man pulvert letztere und behandelt sie mit Salzsäure, welche den Sodaüberschuss und einen beträchtlichen Theil des nicht reducirten Zinnoxyds auflöst. Der schmutzig weisse, aus Kieselsäure, Zinnoxyd, Eisenoxyd, Niobsäure etc. bestehende Rückstand wird mit einem Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure behandelt, worin er sich zum grossen Theil leicht löst. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt, verdampft

*) Compt. rend. T. 61. p. 1064.

bis zur Verflüchtigung der Kieselfluorwasserstoffsäure, fügt dann viel Wasser zu, erhitzt zum Sieden und veranlasst hierdurch eine Ausscheidung aller Niobsäure. Der entstandene Niederschlag, welcher noch viel Zinnoxyd, etwas Eisenoxyd, Manganoxyd, und vielleicht auch Wolframsäure enthält, wird einer andauernden Behandlung mit Schwefelammonium unterworfen, um Zinn und Wolfram aufzulösen. Die zurückbleibende Niobsäure befreit man sodann durch verdünnte Salzsäure von den Oxyden des Eisens und Mangans.

2. 100 Th. des fein gepulverten Minerals werden nach Zusatz von 25 Theilen Kohlenpulver genügend lange der Rothglühhitze ausgesetzt. Dann kocht man mit Salzsäure, welche Zinn, Eisen etc. löst, während das Niob als schwarzes Oxyd oder braunes Stickstoff-Niob zurückbleibt. Den ausgewaschenen und getrockneten Rückstand erhitzt man in einer Glasröhre im Chlorstrom zum Rothglühen und erhält so ein Gemenge flüchtiger Chloride, welche — mit Wasser, dem ein wenig Salzsäure beigemischt worden, behandelt — einen fast reinen Niederschlag von Niobsäure liefern. Man digerirt denselben schliesslich wie bei der Methode 1 mit Schwefelammonium.

Unterscheidung des Eisenrhodanids von einem rothen, durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf Rhodanwasserstoff entstehenden Zersetzungsproducte. E. W. Davy*) macht darauf aufmerksam, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure, namentlich aber von einer salpetrige Säure enthaltenden Flüssigkeit, auf die mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Rhodankalium eine rothe Färbung entstehe, welche mit der von Eisenrhodanid herrührenden leicht verwechselt werden könne und deren Nichtkenntniss wohl schon zu mancher Irrung Veranlassung gegeben habe. Er hatte offenbar keine Kenntniss davon, dass auf diese Reaction schon 1852 in dem Pharm. Journ. and transact. XI. p. 305, — Chem. pharm. Centralbl. 1852 S. 303 (ohne Angabe des Beobachters) mit dem Bemerken aufmerksam gemacht worden ist, dass die Reaction nur durch Untersalpetersäure und nicht durch salpetrige Säure hervorgerufen werde und daher zur Unterscheidung der beiden Sauerstoffstufen des Stickstoffs dienen könne.

Als Mittel, geeignet die Eisenrhodanidreaction von der durch Untersalpetersäure veranlassten zu unterscheiden, empfiehlt der unbekannte Verf. Zusatz von etwas Alkohol oder Harnstoff, wodurch die Unter-

*) Philosoph. Magaz. Vol. 30. N. 202. S. 228.

salpetersäure-Reaction aufgehoben wird, während die Eisenrhodanidreaction bleibt. — Davy weist in Betreff der Unterscheidung auf folgende Mittel hin:

1. Die durch Untersalpetersäure veranlasste Röthung der Flüssigkeit ist sehr vergänglich, sie verschwindet schon beim Stehen bald, beim Erhitzen aber sogleich, während die Eisenrhodanidfärbung beim Stehen sich sehr lange erhält und selbst beim Erhitzen nur langsam verschwindet.

2. Fügt man zu der durch Eisenrhodanid gefärbten Flüssigkeit eine Spur Ferrocyankalium, so wird die Flüssigkeit blau, während ein solcher Zusatz auf die durch Untersalpetersäure und Rhodanwasserstoff geröthete Flüssigkeit ohne sichtbare Wirkung bleibt. Setzt man allmählich mehr Ferrocyankalium zu, so geht die Flüssigkeit aus dem tief Rothen allmählich in Hellgelb über, eine Folge des Uebergangs des Ferrocyankaliums in Ferridcyankalium.

3. Alkalien entfärben die rothen Flüssigkeiten, mag ihre Farbe durch Eisenrhodanid oder durch das aus der Einwirkung der Untersalpetersäure auf Rhodanwasserstoff resultirende Zersetzungsproduct veranlasst sein. Im ersten Falle fällt aber Eisenoxydhydrat aus, während im andern ein Niederschlag nicht entsteht. Bei Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure tritt die Röthung in beiden Fällen wieder ein.

4. Schüttelt man die durch Eisenrhodanid rothe Flüssigkeit mit Chloroform, Benzol oder Schwefelkohlenstoff, so bleibt die wässrige Lösung roth und die zugesetzten Flüssigkeiten färben sich nicht, während bei der durch das fragliche Zersetzungsproduct gefärbten Flüssigkeit die zugesetzten Lösungsmittel sich intensiv färben und die wässrige Lösung fast farblos wird. In kurzer Zeit tritt dann unter Gasentwickelung Entfärbung des gefärbten Chloroforms etc. ein. Aether kann zur Unterscheidung nicht angewandt werden, weil er bekanntlich auch Eisenrhodanid löst.

Trennung des Eisens von Thonerde. A. Fröhde*) empfiehlt zur Trennung des Eisens von der Thonerde den beide enthaltenden Niederschlag mit unterschwefligsaurem Natron zu erhitzen, hierdurch das Eisen in Schwefeleisen überzuführen und dann die Thonerde durch Kochen mit Kalilauge aufzulösen. Das Schwefeleisen wird dann mit Schwefel gemengt im Wasserstrom geglüht und gewogen, die Thonerde aber aus

*) Arch. d. Pharm. [2] 127. 75.

dem alkalischen Filtrat in üblicher Weise gefällt. 0,147 Grm. Thonerde, der 1,023 Grm. Eisenvitriol beigemengt war, lieferte so behandelt 0,146 Grm. Thonerde.

Trennung des Mangans von Kobalt und Nickel. Bekanntlich haben Ebelmen wie Brunner zur Trennung der genannten Metalle empfohlen, dieselben auf trocknem Wege (durch Erhitzen der Oxyde in Schwefelwasserstoff oder mit kohlensaurem Natron und Schwefel) in Schwefelmetalle überzuführen und diese mit verdünnter Salzsäure zu behandeln, welche das Schwefelmangan löst, das Schwefelnickel und Schwefelkobalt dagegen ungelöst zurücklässt. A. Fröhde*) macht darauf aufmerksam, dass man die Oxyde auch durch Erhitzen mit unterschwefligsaurem Natron in Schwefelmetalle umwandeln könne. Als er 0,166 Grm. wasserfreies schwefelsaures Kobaltoxydul mit beinahe der doppelten Menge Manganhyperoxyd mengte und nach Angabe behandelte, erhielt er — nachdem das ungelöst gebliebene Schwefelkobalt wieder in wasserfreies Sulfat verwandelt war — 0,168 Grm. — Das Salz enthielt noch eine Spur Mangan. — Bei einem zweiten Versuch wurden 0,0416 Grm. Manganoxydul (in Gestalt von schwefelsaurem Manganoxydul-Ammon) angewandt, mit schwefelsaurem Kobalt- und Nickeloxydul vermengt und die Scheidung in beschriebener Weise ausgeführt. Man erhielt 0,044 Grm. Manganoxyduloxyd, entsprechend 0,0409 Grm. Oxydul.

Salpetrigsaures Kobaltoxydul-, beziehungsweise Kobaltoxyd-Kali. In einer grösseren Arbeit über die Verbindungen der salpetrigen Säure mit Nickeloxydul, Alkalien und alkalischen Erden, sowie mit den analogen Kobaltoxydul-Verbindungen **), welche gewissermaassen Fortsetzung und Schluss der in dieser Zeitschrift Bd. 3. S. 161 veröffentlichten Mittheilung bildet und die Formeln der verschiedenen Verbindungen darlegt, theilt O. L. Erdmann***) neue Versuche mit, welche er anstellte, um die Natur des Fischer'schen Salzes, d. h. des Niederschlages zu ermitteln, den man beim Vermischen von Kobaltoxydullösungen mit salpetrigsaurem Kali erhält. Der Verf. macht zunächst darauf aufmerksam, dass man verschiedene Producte erhält, je nachdem die Kobaltlösung neutral oder sauer ist. — Beim Vermischen

*) Arch. d. Pharm. [2] Bd. 127. 75.

**) Journ. f. prakt. Chem. 97. 385.

***) a. a. O. S. 397.

neutraler Lösungen von Kobaltchlorür und überschüssigem salpetrigsaurem Kali trübt sich die Flüssigkeit und setzt nach und nach ein gelbes krystallinisches Pulver ab. Aus grossen Mengen von Flüssigkeit erhält man dasselbe oft in gut ausgebildeten mikroskopischen Würfeln, von welchen sich vier bis sechs zu sternförmigen Figuren gruppiren. An der Oberfläche bilden sich gelb-braune krystallinische Krusten, oft mit einzelnen grossen aber undeutlich entwickelten Krystallen besetzt. Eine Absorption von Sauerstoff aus der Luft, wie solche A. Stromeyer*) beobachtete, findet nach Erdmann bei Bildung der Verbindung nicht statt, letztere entsteht ebenso wie in Luft auch in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Die Flüssigkeit, aus welcher die Verbindung sich absetzt, bleibt immer dunkel gefärbt, scheidet aber noch nach Wochen gelbes Pulver ab. In kaltem Wasser ist das Salz unlöslich, in siedendem löst es sich zur rothen Flüssigkeit. In der Lösung ist Kobaltoxydul enthalten, beim Abdampfen liefert dieselbe viel gelbes Pulver. In einer Lösung von essigsaurem Kali löst sich das Salz, obwohl nicht reichlich, mit violetter Farbe. Der Grad der Vertheilung hat auf die Löslichkeit bedeutenden Einfluss, daher sich das Salz von manchen Bereitungen weit leichter löst als das von anderen. Versetzt man die Kobaltchlorürlösung mit viel essigsaurem Kali, bevor man salpetrigsaures Kali zufügt, so erhält man eine violette Flüssigkeit, die erst nach langem Stehen trüb wird und gelbes Salz absetzt.

Aus den analytischen Daten, welche bei Untersuchung verschiedener Salzproben von einer und derselben Darstellung grosse Uebereinstimmung, bei Untersuchung von Proben verschiedener Darstellungen dagegen merkliche Abweichungen zeigen — z. B. bei Kobaltoxydul als Minimum 21,9, als Maximum 24,14 Proc., — bei Kali als Min. 26,24, als Max. 28,9 Proc. — bei Stickstoff als Min. 15,54, als Max. 16,56 und bei Wasser als Min. 1,74, als Max. 2,1 Proc. — leitet der Verf. als wahrscheinlichste Formel $3\,CoO, 3\,NO_3 + 3\,KO, 3\,NO_3 + HO$ ab. Kobaltoxyd in der Verbindung anzunehmen, scheint demselben nach der Bildungsweise unzulässig, wenn man nicht ein niedrigeres Oxyd des Stickstoffs als die salpetrige Säure annehmen will, welches man sich mit Co_2O_3 gepaart denken könnte, etwa in folgender Weise: $Co_2O_3{\frown}NO_2, NO_3 + 2KO, 2NO_3$.

Beim Vermischen von Kobaltchlorürlösung mit einer überschüssigen Lösung von salpetrigsaurem Kali unter gleichzeitigem Zusatz von überschüssiger Essigsäure, also in saurer Lösung, treten zwar im

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 96. 220.

Ganzen Erscheinungen ein, welche den im Vorigen beschriebenen ähnlich sind, doch entsteht der Niederschlag viel schneller und nimmt daher in der Regel eine hellere Farbe an. Ist der Zusatz von Essigsäure nicht sehr bedeutend gewesen, so zeigt sich die interessante Erscheinung, dass das anfangs stark sauer reagirende Gemisch nach einiger Zeit, in dem Maasse als der Absatz des gelben Salzes erfolgt, neutral wird, ja sogar endlich eine schwach alkalische Reaction zeigt; dabei bleibt die Flüssigkeit braungelb gefärbt und setzt allmählich immer mehr des gelben Niederschlages ab, der natürlich dann die Beschaffenheit des aus neutraler Lösung sich ausscheidenden hat. — Setzt man aber dem Gemische von Kobaltlösung und salpetrigsaurem Kali gleich anfangs so viel Essigsäure zu, dass salpetrige Säure frei wird, so erhält man ein Product, welches von dem aus neutraler Lösung sich bildenden wesentlich verschieden ist. Die Flüssigkeit wird dann bei genügendem Zusatz von salpetrigsaurem Kali völlig farblos und zeigt sich kobaltfrei. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheint das Salz als aus farrenkrautähnlichen, zu vier- und sechsseitigen Sternen gruppirten Blättchen bestehend. Ist aus neutraler Lösung abgeschiedenes Salz beigemengt, so lassen sich dessen Würfelchen deutlich zwischen jenen Bildungen erkennen. In einer Lösung von essigsaurem Kali löst sich das aus saurer Lösung ausgeschiedene Salz nicht auf. Gegen Wasser verhält es sich wie das aus neutraler Lösung ausgeschiedene, die siedend bereitete Lösung gibt beim Eindampfen dem Anscheine nach das ursprüngliche Product wieder. Beim Erhitzen bis zur Zersetzung, wobei salpetrige Säure entweicht, verhält es sich etwas anders als das Salz aus neutraler Lösung, indem es dabei weniger oder gar nicht in die scheinbar kochende Bewegung kommt, welche letzteres dabei zeigt.

Auch bei dem aus saurer Lösung ausgeschiedenen Salze zeigten sich bei Proben von verschiedenen Darstellungen erhebliche Differenzen in der Zusammensetzung; so wurde bei Salzen von 5 verschiedenen Darstellungen gefunden: Kobalt als Oxyd berechnet, im Minimum 17,7, im Maximum 19,0, — Kali im Min. 28,2, im Max. 30,7, — Stickstoff im Min. 17,11, im Max. 17,84, — Wasser im Min. 5,7, im Max. 5,8. — Ob die Salze bei 100° oder im Vacuum getrocknet waren, hatte auf den Wassergehalt keinen Einfluss. — Die erhaltenen Zahlen weichen von denen, welche Stromeyer*) fand, nämlich Kobaltoxyd: Min. 18,79, Max. 19,01, — Kali: Min. 32,08, Max. 32,76,

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 218.

— Stickstoff: 15,76, Wasser: Min. 3,94, Max. 4,5, nicht unwesentlich ab, auch lassen sich bei dem fast gleich gefundenen Gehalte an Kobaltoxyd die Abweichungen nicht etwa aus der Annahme erklären, das von Stromeyer analysirte Salz sei ein Gemenge des aus neutraler und des aus saurer Lösung sich ausscheidenden Salzes gewesen.

Während Erdmann in der aus neutraler Lösung erhaltenen Verbindung das Verhältniss der Aequivalente von Co, K und N = $Co_3K_3N_6$ fand, ergibt es sich für das aus saurer Lösung erhaltene Salz = $Co_2K_3N_6$, woraus sich, wenn man mit Stromeyer Kobaltoxyd in der Verbindung annimmt, die Formel $Co_2O_3, 3\,KO, 6\,NO_3 + 3\,HO$ ableitet, deren Bestandtheile man sich natürlich auf verschiedene Weise angeordnet denken kann. Man erkennt, dass diese Formel sich von der Stromeyer'schen nur durch ein Plus von 1 Aeq. NO_3 unterscheidet.

Für die praktische Analyse ergibt sich aus der nicht völligen Uebereinstimmung der Zusammensetzung der bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Verbindung, dass man von einem directen Wägen derselben, wie man es früher empfohlen hatte, jedenfalls absehen und aus dem Salze entweder das Gemenge von 2 Aeq. CoO, SO_3 mit 3 Aeq. KO, SO_3 oder am besten reines metallisches Kobalt darstellen und dieses wägen muss, welches Verfahren H. Rose zuerst vorgeschlagen hat. Vergl. auch F. Gauhe, diese Zeitschr. 3. 56.

Fällung des Nickels als Schwefelnickel. Fr. Stolba*) empfiehlt aus den bräunlichen Filtraten, welche man bei Fällung von Nickellösungen durch Schwefelammonium so leicht bekommt, das Nickel dadurch auszufällen, dass man wenige Tropfen einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul zufügt und tüchtig umschüttelt. Das niederfallende Schwefelquecksilber reisst das Schwefelnickel mit nieder und die Lösung wird nickelfrei. In der weiteren üblichen Behandlung des Schwefelnickels wird dadurch Nichts geändert, da beim Rösten des Niederschlags das Schwefelquecksilber entweicht.

Trennung des Kobalts vom Nickel. H. Fleck**) theilt ein neues Verfahren zur Trennung der beiden Metalle mit und empfiehlt es sowohl für die Zwecke der qualitativen Analyse als auch für quantitative Scheidungen, namentlich dann, wenn kleine Kobaltmengen neben grösseren

*) Journ. f. prakt. Chem. 99. 53.
**) Ebendaselbst 97. 303.

Nickelmengen zu bestimmen sind. Das Verfahren beruht auf der Thatsache, dass sich zwar Einfachschwefelkobalt ebenso wie Schwefelnickel leicht in Cyankaliumlösung auflöst, dass diess aber nicht der Fall mit dem Schwefelkobalt, welches sich bei Zusatz von Schwefelammonium aus einer Kobaltlösung ausscheidet, die mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und so lange der Lufteinwirkung preisgegeben worden ist, bis sich ihre Farbe nicht mehr verändert, d. h. bis sie — bei vorwaltendem Kobaltgehalte —. eine dem Burgunder ähnliche rothe Farbe angenommen hat.

Zum Zwecke qualitativer Nachweisung versetzt man die durch Auflösen des Schwefelnickel - Schwefelkobalt - Niederschlages in Königswasser erhaltene Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss, exponirt in einer flachen Schale so lange der Luft, als noch Farbenveränderung der Flüssigkeit erfolgt, fügt Schwefelammoniumlösung im Ueberschuss zu, verdampft das Ganze im Wasserbade, so lange noch in die Dämpfe gehaltenes Curcumapapier gebräunt wird, fügt zu der rückständigen erkalteten Flüssigkeit eine Lösung von Cyankalium in Wasser (im Verhältniss 1 : 12 dargestellt) und lässt damit längere Zeit in Berührung. Bestand der Niederschlag nur aus Schwefelnickel, so erfolgt die Auflösung desselben augenblicklich zu einer hellgelben Flüssigkeit, ist Schwefelkobalt zugegen, so bleibt dasselbe (nach dem Verf. als Co_2S_3) zurück, sobald die ammoniakalische Lösung hinlänglich lange mit der Atmosphäre in Berührung gewesen war; eine geringe Menge noch vorhandenen löslichen Kobaltsulfürs gibt sich dadurch zu erkennen, dass sich die Cyankaliumlösung intensiv braunroth färbt. Trennt man die Lösung von dem Niederschlage durch Filtration und wäscht ihn mit Weingeist von 80 Proc. Tralles aus (mit Wasser geht er durch's Filter), so kann man im Niederschlag das Kobalt leicht in der Boraxperle nachweisen. Die abfiltrirte Lösung, welche Cyannickel - Cyankalium neben Rhodankalium enthält, liefert bei Zusatz von Salzsäure alles Nickel als Cyannickel im Niederschlag, welches durch seine grünliche Farbe und, nach dem Abfiltriren, durch sein Verhalten in der Boraxperle leicht erkannt wird.

In Betreff quantitativer Scheidung der beiden Metalle mittelst der neuen Methode stellte der Verf. 3 Versuche an; bei dem ersten enthielt die Flüssigkeit 0,235 Grm. schwefelsaures Nickeloxydul und 0,235 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul. Die mit etwas Salmiak versetzte und mit Ammoniak übersättigte Lösung blieb 12 Stunden der Luft ausgesetzt. Nachdem sie wie oben angegeben mit Schwefelammonium behandelt und alles freie Ammoniak und alles Schwefelammonium entfernt war,

wurde die erkaltete Flüssigkeit mit etwa 50 CC. Cyankaliumlösung bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur gemischt, gut umgerührt und einige Minuten damit in Berührung gelassen. (Digestion in der Wärme ist unzulässig, weil sich alsdann ein Theil des Kobaltsulfides löst). Nachdem das Schwefelkobalt abfiltrirt und mit Weingeist von 80 Proc. Tr. ausgewaschen war, wurde der Niederschlag, der jederzeit noch etwas Cyankalium enthält, sammt dem Filter eingeäschert, der Rückstand in Königswasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium gefällt. Das nun reine Schwefelkobalt führte man in gewohnter Weise durch Verbrennen, Behandeln mit Salpetersäure und Schwefelsäure in neutrales schwefelsaures Kobaltoxydul über und wog dieses. Erhalten wurden 0,233 Grm. statt der angewandten 0,235 Grm.

Die Cyankaliumlösung erschien nicht, wie bei reinem Nickelgehalt, hellgelb, sondern röthlich gefärbt, ein Zeichen eines geringen Kobaltgehaltes. Aus der Lösung fällte man das Nickel als Cyannickel, glühte diess an der Luft, löste in Königswasser, fällte nach der Entfernung des freien Chlors mit Kali und reducirte das ausgewaschene Nickeloxydul durch Glühen im Wasserstoffstrom. Man erhielt 0,091, entsprechend 0,239 statt 0,235 NiO, SO_3. Das Nickel reagirte mit Wasser befeuchtet etwas alkalisch und hielt also etwas Kali zurück.

Beim zweiten Versuche wandte der Verf. 2,350 Grm. NiO, SO_3 und 0,0245 Grm. CoO, SO_3 an. Die ammoniakalische Flüssigkeit wurde 3 Stunden lang der Lufteinwirkung ausgesetzt. Die Lösung des Schwefelnickels in Cyankalium war völlig hellgelb und lieferte einen rein grünen Cyannickelniederschlag. Man erhielt nach der zuvor beschriebenen Weise 0,0225 statt 0,0245 Grm. CoO, SO_3.

Beim dritten Versuche kamen 2,450 Grm. CoO, SO_3 und 0,0235 NiO,SO_3 zur Verwendung. Die mit Salmiak und Ammoniak im Ueberschuss versetzte Lösung nahm an der Luft eine fast schwarze Farbe an und erschien erst nach 48 Stunden völlig weinroth. Die Cyankaliumlösung war hellbraun, das daraus gefällte Cyannickel mehr grau als grün. Man erhielt 2,432 Grm. CoO, SO_3 statt der angewandten 2,450 Grm.

Cl. Winkler *) theilt Versuche mit Kobalt und Nickel auf colorimetrischem Wege zu bestimmen, über welche im Abschnitte IV. 1. des Berichtes Näheres mitgetheilt ist.

Indium im Wolframerz. Das Indium, welches bisher nur in Zinkerzen und metallischem Zink aufgefunden war, ist von F. Hoppe-

*) Journ. f. prakt. Chem. 97. 414.

Seyler*) auch in einem Wolframerze (von unbekanntem Fundorte) nachgewiesen worden. Aus 122,6 Grm. Erz wurden 0,028 Grm. Indiumoxyd, d. i. 0,0228 Proc. abgeschieden. Für den spectralanalytischen Nachweis des Indiums im Wolfram genügte es, 1 Grm. des feingepulverten Minerals mit Salz- und Salpetersäure auszukochen, die Säure durch kohlensaures Natron abzustumpfen, nach Zusatz von überschüssigem essigsaurem Natron mit Schwefelwasserstoff zu fällen, den Niederschlag in verdünnter Salzsäure zu lösen, in der angegebenen Weise nochmals zu fällen und den letzteren Niederschlag der Spectralanalyse zu unterwerfen. — Ein Wolframerz von Zinnwald erwies sich gleichfalls indiumhaltig.

Bestimmung des Silbers. A. Classen**) empfiehlt zur Bestimmung des Silbers dasselbe aus seinen Lösungen durch Cadmium metallisch auszufällen. Ist das Silber als salpetersaures Salz in Lösung, so dampft man zunächst unter Zusatz von Schwefelsäure ein, bis sämmtliche Salpetersäure ausgetrieben ist, löst das schwefelsaure Silberoxyd in heissem Wasser auf und bringt in die zweckmässig in einem gewogenen Porzellantiegel enthaltene Lösung ein Stäbchen Cadmium. Die Reduction des Silberoxyds erfolgt augenblicklich, das ausgeschiedene Metall lässt sich sehr leicht vom Cadmium entfernen und zu einer zusammenhängenden Masse vereinigen. Nachdem man um etwa beigemengte Kadmiumtheilchen zu entfernen das Silber mit der sauren Flüssigkeit erwärmt hat, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfindet, wäscht man durch Decantation mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt. Die Ausfällung des Silbers ist eine ganz vollständige, so dass sich im Filtrate keine Spur desselben mehr nachweisen lässt. Die Beleganalysen lieferten sehr gute Resultate, nämlich 100,05, — 99,96, — 99,96, — 100,00 statt 100. — Frisch gefälltes Chlorsilber lässt sich durch Cadmium ebenfalls leicht und vollständig in Silber überführen.

Löslichkeit des schwefelsauren Bleies in Wasser. G. F. Rodwell***) hat die Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in reinem Wasser unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln bei 15° C. wiederholt bestimmt. Er fand, dass 100 Th. Wasser 0,00323, — 0,00321,

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 140. 247.

**) Journ. f. prakt. Chem. 97. 217.

***) Chem. News 1866. Nr. 270. 50.

— 0,00322, — 0,00296, im Mittel 0,003155 Grm. schwefelsaures Bleioxyd lösen. Somit löst sich bei der genannten Temperatur 1 Th. schwefelsaures Bleioxyd in 31696 Th. reinen Wassers. Die im Original angegebene Zahl 31061,8066 beruht offenbar auf einem Rechenfehler.

Maassanalytische Bestimmung des Kupfers. Ueber die von C. Mohr angegebene Methode der Kupferbestimmung (Titrirung der blauen ammoniakalischen Lösung mit Cyankaliumlösung bis zur Farblosigkeit) sind von v. Liebig, von dem Berichterstatter wie von Fleck kritische Versuche angestellt worden, aus denen hervorgeht, dass sowohl die Menge und Concentration des Ammons als die Menge anwesender Ammonsalze einen erheblichen Einfluss auf das Resultat ausüben*). — M. v. Wolfskron**) kam im Wesentlichen zu denselben Resultaten; er theilt mit, dass eine Lösung in Salpetersäure bessere Resultate liefere als eine Königswasserlösung. Bei eisenhaltigen Lösungen soll man nach dem Zusatz des Ammons nicht gleich filtriren, sondern — namentlich bei Gegenwart von viel Eisenoxyd — einige Zeit damit warten. Mit Salpetersäure versetzte Schwefelsäure lieferte bezüglich des scharfen Auftretens des Uebergangspunktes ausgezeichnete Resultate.

Trennung von Kupfer und Palladium. Als zuverlässigstes Verfahren, beide Metalle bei quantitativen Analysen zu trennen, empfiehlt Wöhler***) die Ausfällung des Kupfers als Rhodanür. Die kupferhaltige Palladiumlösung wird durch Einleiten des Gases mit schwefliger Säure gesättigt und das Kupfer dann durch Rhodankalium gefällt. — Die Fällung des Palladiums durch Cyanquecksilber bezeichnet der Verf., ohne darüber weitere Mittheilungen zu machen, als nicht genau.

Verhalten des Palladiumcyanürs. In seiner Dissertation „Ueber die Doppelcyanüre des Palladiums, Göttingen 1866" †) theilt H. Rössler über das Palladiumcyanür, welches schon von Wollaston und Berzelius als eine zur Abscheidung des Palladiums wichtige Verbindung erkannt wurde, folgendes Nähere mit: Säuren wirken nicht auf Cyanpalladium ein. Ammoniak löst es unter Bildung von NH_3, PdCy. —

*) Vgl. meine Anl. z. quant. An. 5. Aufl., S. 282.

**) Chem. Centralbl. 1866. 255 aus Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1865. Nr. 20.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 140. 144.

†) Auch Zeitschr. f. Chem. 9. 175.

Cyankalium unter Bildung von KCy, PdCy. Quecksilberoxyd wirkt nicht zersetzend wie auf die meisten andern Cyanmetalle. Starke Blausäure löst das Cyanpalladium vollständig auf; beim Verdunsten der Lösung an der Luft fällt es unverändert wieder aus. Beim Glühen an der Luft geht es unter Aufglimmen in reines weisses Metall über. Auch beim Glühen in Wasserstoff bleibt reines Metall, — beim Glühen bei Luftabschluss zerfällt es in Metall und Cyangas.

Verhalten der Platinlösungen zu Cyanquecksilber. Soll Palladium durch Fällung mittelst Cyanquecksilbers als Palladiumcyanür von Platin getrennt werden, so gilt es vor Allem die Umstände so zu bemessen, dass nicht eine Cyanplatinverbindung mit dem Palladiumcyanür gefällt wird. — Nun gibt zwar H. Rose an, dass aus Platinchlorürlösungen durch Cyanquecksilber kein Platincyanür gefällt werde, C. Claus aber behauptet das Gegentheil. H. Rössler (a. a. O.) hat den Gegenstand neuerdings untersucht. Er stellte durch Erhitzen von Platinchlorid auf 230° C., Lösen in heisser Salzsäure und vorsichtiges Zusetzen von kohlensaurem Natron eine vollkommen neutrale Platinchlorürlösung dar. In dieser entstand durch Cyanquecksilber unter vollständiger Entfärbung der Lösung ein gelbweisser, flockiger Niederschlag von Platincyanür; derselbe löste sich in freier Blausäure leichter als Palladiumcyanür und wurde von der Lösung fester als dieses gehalten. Kocht man längere Zeit mit der Säure, so fällt Alles wieder nieder. Aus sauren Platinchlorürlösungen fällt Cyanquecksilber kein Platincyanür. — Platinchloridlösung wird durch Cyanquecksilberlösung nicht gefällt, weshalb man bei vorzunehmender Trennung der beiden Metalle stets am besten Sorge trägt, dass das Platin vollständig als Chlorid in Lösung ist.

Verhalten der Metalle zu wässrigem Cyankalium. In Betreff des Verhaltens der Metalle zu erwärmter Cyankaliumlösung macht H. Rössler (a. a. O.) folgende, auch im Hinblick auf analytische Chemie interessante Mittheilungen. Schwammförmiges Palladium löst sich nächst Eisen und Zink am leichtesten in wässrigem Cyankalium, schwammiges Platin ist darin unlöslich. Aus einem Gemenge von Platin- und Palladiumschwamm zieht Cyankaliumlösung nur Palladium aus. Osmium und Iridium, fein vertheilt, lösen sich ebenfalls gar nicht. Chrom, in kleinen Körnern, durch Schmelzen von Chromchlorid mit Zink erhalten, wird nicht angegriffen. — Thallium scheint ebenso wie Blei nicht angegriffen zu werden. Auch Chlorthallium unter Er-

wärmen in Cyankaliumlösung gelöst, fällt beim Erkalten unverändert wieder aus.

Von den schweren Metallen lösen sich also unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von Cyankaliumdoppelsalz: Eisen, Zink, Nickel, Kobalt, Kupfer und Palladium, — unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft und Bildung der Doppelsalze: Silber, Gold und Cadmium, — gar nicht: Quecksilber, Zinn, Blei, Thallium, Chrom, Platin, Iridium und Osmium.

Trennung des Platins vom Iridium. C. Birnbaum*) macht darauf aufmerksam, dass man auf das verschiedene Verhalten des Platinoxyds und des Iridiumoxyds zu schwefliger Säure eine Trennungsmethode beider Metalle gründen könne. Man suspendirt das Gemisch von Platinoxyd und Iridiumoxyd in einer Lösung von schwefligsaurem oder kohlensaurem Kali und leitet dann schweflige Säure ein, bis das Gas nicht mehr absorbirt wird. Es wird alsdann alles Platin und ein kleiner Theil des Iridiums gelöst, ersteres als schwefligsaures Platinoxydul-Kali, letzteres als schwefligsaures Iridiumsesquioxyd-Kali, der grösste Theil des Iridiums aber bleibt ungelöst als schwefligsaures Iridiumoxyd. — Man kocht nun die Lösung mit dem Niederschlage unter Ersatz des verdampften Wassers, bis alle freie schweflige Säure ausgetrieben und bewirkt hierdurch, dass auch das gelöste Iridiumsalz abgeschieden wird, während das Platin in Lösung bleibt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, getrocknet, geglüht und durch Behandlung mit Wasser von den Alkaliverbindungen befreit. Es bleibt alsdann metallisches Iridium mit nur wenig beim Glühen entstandenem Oxyde. (Beim Glühen in Wasserstoff geht dieses selbstredend auch in Iridium über.) — Das alles Platin enthaltende Filtrat verdampft man zur Trockne, glüht und zieht mit Wasser aus; das metallische Platin bleibt zurück. — Zahlenbelege zur Beurtheilung der Genauigkeit der Trennungsmethode sind nicht beigefügt.

Analyse in Säuren unlöslicher, insbesondere Zinnoxyd enthaltender Gemenge. A. Fröhde**) empfiehlt solche Gemenge mit der mehrfachen Menge unterschwefligsauren Natrons bei gelinder Hitze zu schmelzen. Chlor-, Brom- und Jod-Silber werden dabei in Schwefelsilber verwandelt, während sich Chlor-, Brom- und Jod-Natrium bilden, — Cyan-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 139. 177.
**) Arch. d. Pharm. [2] 127. 83.

silber, Ferro- und Ferridcyansilber zersetzen sich in Schwefelsilber. Schwefeleisen und Rhodannatrium und in analoger Weise zersetzen sich auch die Doppel-Cyanüre und -Cyanide der anderen schweren Metalle. — Chromoxyd, die schwefelsauren alkalischen Erden, die Fluorverbindungen der Metalle der alkalischen Erden, Kieselsäure und Silicate bleiben unverändert, — Zinnoxyd liefert Zinnsulfid-Schwefelnatrium.

Zieht man die Schmelze mit Wasser aus, so erhält man sonach in Lösung: Zinnsulfid-Schwefelnatrium, Chlor-, Brom-, Jod-, und Rhodannatrium. Aus einem Theil der Lösung fällt man das Zinnsulfid durch verdünnte Schwefelsäure und weist die Halogene im Filtrate nach, den Rest prüft man auf Rhodan, nachdem man durch Erhitzen mit Salzsäure das Schwefelnatrium zersetzt hat. Aus dem in Wasser unlöslichen Rückstand zieht kochende verdünnte Salpetersäure Silber, Blei, Eisen und vielleicht Spuren von Chromoxyd aus, während in dem in Salpetersäure unlöslichen Rückstande die übrigen Körper dann nach den bekannten Methoden aufzusuchen sind.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Trennung des Morphins vom Strychnin. Rodgers *) hat gefunden, dass die Reaction des Strychnins mit doppelt chromsaurem Kali durch die Anwesenheit von Morphin verdeckt werden kann. Man trennt sonach beide Basen leicht durch Behandlung mit Chloroform oder Benzin. Das Strychnin wird von beiden mit gleicher Leichtigkeit aufgenommen, während das Morphin nicht gelöst wird.

Ueber einige neue Reagentien auf Alkaloide. Dragendorff**) bezeichnet die von Schneider***) dargestellte Verbindung, Jodwismuth-

---

*) Journ. de Pharm. et de Chimie 1866, p. 288; siehe auch Reese, diese Zeitschrift Bd. I, p. 399.

**) Pharm. Zeitschrift f. Russland Bd. 5, p. 82.

***) Pogg. Annal. Bd. 99, p. 470.

Jodkalium, als ein sehr empfindliches Reagens für Alkaloïde. Eine concentrirte Lösung der genannten Verbindung in Wasser, die überschüssiges Jodkalium enthält, lässt sich lange Zeit ohne Veränderung aufbewahren, verdünnte Lösungen zersetzen sich allmählich unter Abscheidung von orangegelben Flocken. Erstere, die concentrirte Lösung, hat eine Orange-Farbe und trübt sich nicht, wenn sie mit Wasser, dem etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt worden, verdünnt wird. (Auf 10 CC. Wasser 4 Tropfen concentrirte Schwefelsäure und auf diese Mischung 1 — 2 Tropfen des Reagens.) In Lösungen von Strychnin, Brucin, Morphin, Curarin, Narcotin, Codeïn, Thebain, Hyoscyamin, Atropin, Aconitin, Chinin, Cinchonin, Chinidin, Coniin, Nicotin, Delphinin, Chelidonin, Caffein, Berberin, Bebeerin, Physostigmin, Piperin und Colchicin — 1 Milligrm. auf 10 CC. Wasser und 5 Tropfen conc. Schwefelsäure — bringt dagegen die bezeichnete Lösung des Reagens fast momentan einen flockigen Niederschlag hervor, der die Farbe des gefällten Schwefelantimons besitzt. Veratrin gibt nur eine sehr schwache Trübung; Solanin, Digitalin, Papaverin, Narceïn und Theobromin geben kaum eine Trübung. Ammonsalze, Kali- und Natronsalze werden bei Gegenwart von freier Säure nicht gefällt, ebensowenig Asparagin, Hippursäure, Harnstoff, Alloxan, Kreatin, Kreatinin, Propylamin, Glycocoll und Meconin. — Der Niederschlag der erstgenannten Alkaloïde ballt beim Erhitzen etwas zusammen, bei länger fortgesetztem Kochen löst er sich, die Lösung scheidet beim Erkalten wieder einen Theil der Verbindung ab. Kein einziges Alkaloïd gibt einen krystallinischen oder krystallinisch werdenden Niederschlag. Man kann das Alkaloïd aus dem Präparat wiedergewinnen, wenn man dasselbe mit überschüssigem verdünntem Ammon oder auch Kali-, Natron- oder Sodalösung zersetzt und die weisslich gewordene Flüssigkeit mit Benzin, Amylalkohol oder Aether schüttelt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleiben die meisten Alkaloïde in einer Form zurück, dass ihre charakteristischen Reactionen angestellt werden können. Selbstverständlich wird das Alkaloïd um so reiner wiedergewonnen, je schneller man den Wismuthniederschlag zerlegt, da im Laufe der Zeit secundäre Zersetzungen durch das immerhin nur lose gebundene Jod nicht vermieden werden können. — Das Jodwismuth-Jodkalium reiht sich demnach den Gruppenreagentien für Alkaloïde, den Combinationen der Phosphorsäure mit Molybdän-, Wolfram und Antimonsäure, dem Jodquecksilber-Jodkalium etc. an. An Empfindlichkeit steht das neue Reagens den genannten mindestens nicht nach. Beim Strychnin erfolgte schwache Trübung noch in Lösungen von $^1/_{50000}$ Grm. auf 10 CC.; $^1/_{25000}$ Grm. gab deut-

liche Trübung. Bei Brucin $^1/_{25000}$ Grm. schwache Trübung, $^1/_{10000}$ Grm. flockigen Niederschlag; bei Atropin $^1/_{16000}$ schwache Trübung, $^1/_{10000}$ flockigen Niederschlag; bei Morphin $^1/_{5000}$ Grm. schwache Trübung, $^1/_{2500}$ Grm. geringen Niederschlag; bei Chinin schon $^1/_{50000}$ Grm. auf 10 CC. starke Trübung. Um Irrthümern vorzubeugen ist es durchaus noch erforderlich, dass etwas freie Schwefelsäure in der zu prüfenden Lösung vorhanden ist, jedoch ist auch wieder das angedeutete Verhältniss von Säure zum Volum der Flüssigkeit möglichst sorgfältig einzuhalten. Gegenwart grösserer Mengen Alkohol, Aether und ähnlicher Substanzen ist zu vermeiden.

Der von Schneider angegebene Weg zur Darstellung von Jodwismuth durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 32 Theilen Wismuthsulfuret und 41,5 Theilen Jod gestattet grössere Mengen mit Leichtigkeit zu bereiten. Dragendorff führte das Erhitzen in einer schwer schmelzbaren Verbrennungsröhre aus, die an einem Ende zugeschmolzen war und mit dem anderen in eine kalt gehaltene tubulirte Vorlage mündete. In dem Tubulus der Vorlage war ein kurzes offenes Glasrohr eingesetzt. Das in der Vorlage condensirte Jodwismuth wurde später herausgenommen, noch einmal sublimirt, dann verrieben und mit einer concentrirten Lösung von Jodkalium in Wasser so lange erhitzt, als noch etwas aufgenommen wurde. Die noch warme Lösung wurde von dem ungelösten Jodwismuth abgegossen, mit dem gleichen Volum einer concentrirten wässerigen Jodkaliumlösung gemischt und die so gewonnene Flüssigkeit zu den Versuchen verwendet.

Eine Lösung von dreifach Jodantimon in überschüssiger Jodkaliumsolution gab als Reagens auf Alkaloïde kein befriedigendes Resultat.

Iridiumchlorid-Chlorammonium ($IrCl_2, 2\,NH_4Cl$). Frisch bereitete wässerige Lösungen geben mit schwefelsaurer Strychninlösung von der oben angedeuteten Concentration sogleich eine dunkelbraune Trübung, die nach einigem Schütteln zu verschwinden scheint, bald aber durch den schönen krystallinischen Niederschlag (unter dem Mikroskop schiefe vierseitige Pyramiden) einer Strychninverbindung ersetzt wird. Brucin gibt unter denselben Umständen ebenfalls Krystalle. Atropin gibt keinen Niederschlag.

Iridiumsesquichlorid-Chlorammonium ($Ir_2Cl_3, 3\,NH_4Cl$) gibt sowohl in den schwefelsauren wie neutralen Lösungen des Strychnins und Brucins weisse Niederschläge, die sich beim Kochen lösen, beim Erkalten theilweise (namentlich beim Brucin) wieder ausscheiden. Atropin reagirt nicht.

Rhodiumchlorid-Chlorkalium ($Rh_2Cl_3, 3KCl$) reagirt ähnlich, doch scheidet sich der Brucinniederschlag beim Erkalten der Flüssigkeit krystallinisch aus.

Qualitative Erkennung der wichtigsten alkaloïdischen Gifte. Um die häufig sich widersprechenden Angaben verschiedener Chemiker zu beseitigen, hat Kletzinsky *) die Reactionen der wichtigsten Alkaloïde neuerdings geprüft und seine Resultate in der unten folgenden Tabelle zusammengestellt. Unter Thalleiochinprobe ist die Reaction der salzsauren Lösung mit Chlorkalk und Ammon, unter Rufiochinprobe die Reaction in salzsaurer Lösung mit Chlorkalk, rothem Blutlaugensalz und Ammon gemeint. Aconitin und Hyoscyamin bieten fast gar keine stichhaltigen Reactionen; der sicherste Weg ist offenbar der, die krystallinische Chlorgoldfällung des salzsauren Alkaloïds darzustellen und das Golddoppelsalz zu analysiren. Wiegt der nach dem Glühen von 1 Grm. rückständige Goldmohr an 0,22 Grm., so spricht dieses für Aconitin, steigt aber der Goldgehalt über 0,34 Grm., so spricht diess für Hyoscyamin.

Bei jedem Alkaloïde sind die Formeln und Aequivalente angegeben, ebenso die Procente von Gold- und Platinmohr, welche die trocknen Platin- und Goldchloridverbindungen der salzsauren Alkaloïde beim Glühen hinterlassen. Diese Angabe fehlt nur beim Solanin, welches keine gut charakterisirte Verbindung eingeht. Versetzt man eine Solaninlösung mit so viel Ammon, dass bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd und Natronlauge in der klaren Flüssigkeit keinerlei Fällung entstehen kann, so sieht man die Mischung nach kurzer Zeit gelatiniren, eine Erscheinung, die nach Kletzinsky ziemlich charakteristisch für das Solanin sein soll. — Kletzinsky erwähnt ferner das Verhalten des Nicotins gegen Chromsäure. Giesst man nämlich auf möglichst trockne und reine Chromsäure wasserfreies Nicotin, so verglimmt die Chromsäure unter hellem Funkensprühen zu Chromoxyd, während ein schwerer Dampf aufsteigt, welcher vollkommen den Geruch des Nicotianins oder Tabakcamphers besitzt.

Die salzsaure Lösung des Alkaloïds ist:

I. Durch Natronlauge permanent fällbar:

A. durch Ammon permanent fällbar:

*) Mittheilungen aus dem Gebiete der reinen und angewandten Chemie 1865.

1) durch Platinchlorid permanent fällbar:

a. durch englische Schwefelsäure in roth oder braun verfärbt.

Die salzsaure Lösung mit Ammon und überschüssigem Aether geschüttelt erscheint:

1. trübe — Bebeerin. $C_{38}H_{21}NO_6$ Aeq. = 311. 19 Proc. Platin.

2. in zwei klaren Schichten:

die salzsaure Lösung wird durch doppelt-kohlensaures Natron gefällt:

Narcotin. $C_{46}H_{25}NO_{14}$ Aeq. = 427. 15,6 Proc. Platin.

nicht gefällt:

fluorisirt mit HO, SO_3 purpurgelb

Veratrin. $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$ Aeq. = 592. 30,8 Proc. Gold.

fluorisirt mit HO, SO_3 braungrün

Delphinin. $C_{27}H_{19}NO_2$ Aeq. = 208 oder 416. 35,8 Proc. Gold.

b. durch englische Schwefelsäure unverfärbt:

Die Thalleio- oder Rufiochinprobe reagirt:

α. positiv: Chinin. $C_{40}H_{24}N_2O_4$ Aeq. = 324. 26,8 Proc. Gold.

β. negativ:

die salzsaure Lösung mit Ammon und Aether geschüttelt:

wird klar: Emetin. $C_{37}H_{27}NO_{10}$ Aeq. = 329. 29,34 Proc. Gold.

bleibt trübe: Cinchonin. $C_{40}H_{24}N_2O_2$ Aeq. = 308. 26,7 Proc. Platin.

2) Durch Platinchlorid nicht fällbar:

durch $AuCl_3$ in salzsaurer Lösung gelbe krystallinische Fällung; das Alkaloïd ist:

a. nicht flüchtig (siehe Goldprocente):

Aconitin. $C_{60}H_{47}NO_{14}$
Aeq. = 533.
22,2 Proc. Gold.

b. sublimirbar (siehe Goldprocente):

Hyoscyamin. $C_{30}H_{17}NO_{2}$
Aeq. = 227.
34,6 Proc. Gold.

B. Durch Ammon transitorisch fällbar:

durch concentrirte Salpetersäure verfärbt:

1) höchstens blassgelb:

durch HO, SO_3 und Oxydationsmittel (MnO_2, PbO_2, CrO_3)

blau, violett, purpur — Strychnin. $C_{42}H_{22}N_2O_4$
Aeq. = 334.
18,3 Proc. Platin.

2) orange bis blutroth oder blutbraun:

diese rothe Probe wird durch Zinnchlorür

1. nicht verfärbt — Colchicin. $C_{35}H_{22}NO_{11}$
Aeq. = 320 oder 640.
29,74 Proc. Gold.

2. violett — Brucin. $C_{36}H_{26}N_2O_8$
Aeq. = 394.
16,4 Proc. Platin.

II. Durch Natronlauge nicht oder bloss transitorisch fällbar:

A. durch jodsaures Amylum gebläut:

durch Eisenchlorid blaue bis grünblaue Färbung:

Morphin. $C_{34}H_{19}NO_{6}$
Aeq. = 285.
20,1 Proc. Platin.

B. durch jodsaures Amylum nicht gebläut:

mit Schwefelsäure erwärmt:

1. Jasmingeruch.

Erweitert enorm die Pupille — Atropin. $C_{34}H_{23}NO_{6}$
Aeq. = 289.
31,2 Proc. Gold.

2. kein Jasmingeruch.

In salzsaurer Lösung Seide und Schafwolle

a. ächt gelb färbend — Berberin. $C_{42}H_{19}NO_{10}$
Aeq. = 365.
17,3 Proc. Platin.

b. nicht färbend

die ammoniakalische Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und Natronlauge versetzt:

α. gelatinirt nicht — Codeïn. $C_{36}H_{21}NO_6$ Aeq. = 299. 19,5 Proc. Platin.

β. gelatinirt — Solanin. $C_{42}H_{35}NO_{14}$ Aeq. = 413.

Die giftigen Pflanzenalkaloïde und deren Diagnostik auf mikroskopischem Wege. A. Erhard sen. *) hat in ähnlicher Weise, wie früher schon Helwig **), die verschiedenen Alkaloïde und ihre Verbindungen einer gründlichen mikroskopischen Untersuchung unterworfen. Die mit vielen Abbildungen ausgestattete Arbeit erlaubt keinen Auszug, daher wir uns begnügen, hier darauf aufmerksam gemacht zu haben.

Unterscheidungsmittel zwischen Rohr- und Traubenzucker. Nach Untersuchungen von J. Nicklès ***) ist der Zweifach-Chlorkohlenstoff, welcher durch Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs mit Chlor und Wasserdampf erhalten wird, zur Unterscheidung zwischen Trauben- und Rohrzucker ein geeignetes Mittel. Setzt man Rohrzucker mit diesem Chlorkohlenstoff längere Zeit einer höheren Temperatur (nahezu 100° C.) aus, so wird der Zucker zunächst an einzelnen Stellen braun, bis schliesslich die ganze Masse ein theerartiges Ansehen bekommt. Traubenzucker in gleicher Weise mit Chlorkohlenstoff behandelt, verändert sich selbst nach längerer Einwirkung nicht.

Ueber die specifische Drehung des Traubenzuckers. Hoppe-Seyler †) stellte zur genaueren Prüfung der specifischen Drehung des reinen Traubenzuckers eine Lösung von 36,2744 Grm. wasserfreien, farblosen und aschefreien Harnzuckers, der 10- bis 12mal aus Alkohol umkrystallisirt war, in der Weise her, dass der Zucker zunächst in weniger Wasser gelöst, einige Zeit im Wasserbade digerirt und dann die Lösung auf 100 CC. verdünnt wurde. Das spec. Gew. dieser

---

*) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. 25, Heft 3, 4, 5, 6; Bd. 26, Heft 1, 3 etc.

**) Helwig, das Mikroskop in der Toxikologie, Mainz 1865.

***) Compt. rend. T. 61, p. 1053.

†) Medicinisch-chemische Untersuchungen Heft 1, p. 163.

Lösung, bei 18,8° bestimmt, betrug 1,13602. Die Lösung wurde nach der im Wesentlichen von Brok *) zuerst angewendeten Methode auf ihre Circumpolarisation untersucht, indem ein 200 Millim. langes Rohr, mit der Zuckerlösung gefüllt, zwischen die Nicols eingelegt wurde. Es wurden folgende Werthe für die einzelnen Spectrallinien erhalten:

C.	D.	E.	b.	F.
30°,8	38°,8	49°,3	51°,6	59° (?),

woraus sich die spec. Drehungen berechnen:

C.	D.	E.	b.	F.
42°,45	53°,45	67°,9	71°,8	81°,3 (?).

Da die Drehung, welche für die Linie D gefunden wird, stets, so genau wie möglich, mit den Drehungen übereinstimmt, welche man bei Lampenlicht mittelst der Uebergangsfarbe bestimmt, und welcher Biot das Zeichen j beigefügt hat, so ergibt die obige Bestimmung ziemlich genaue Uebereinstimmung mit der spec. Drehung, welche Mitscherlich für den Traubenzucker angegeben, während sie bedeutend von dem Werthe abweicht, welcher für trocknen Zucker von Berthelot angegeben ist, nämlich + 56°. Sicherlich hat der von Berthelot untersuchte Zucker etwas Dextrin enthalten, da es nach Hoppe-Seyler durchaus nicht gelingt, Dextrin vom Traubenzucker mit absolutem Alkohol vollständig zu trennen. Auch letzterer löst etwas Dextrin und der so erhaltene Zucker zeigt dann natürlich eine zu hohe spec. Drehung.

Nach diesen Bestimmungen von Hoppe-Seyler ist also in alle Berechnungen des Traubenzuckergehaltes, wenn dieser durch Circumpolarisation bestimmt werden soll, der Werth für denselben (a) j = 53°,5 aufzunehmen.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a) Elementaranalyse.

Ueber die Reduction der Stickoxyde durch metallisches Kupfer bei der Elementaranalyse. Vor mehreren Jahren machte Frankland **) darauf aufmerksam, dass bei der Bestimmung des Stickstoffs

*) Hoppe-Seyler, Handbuch der physiologisch-chemischen Analyse 2. Aufl., p. 26.

**) Phil. Transact. 147, p. 63.

nach Dumas' Methode immer etwas Stickstoff als Stickoxyd entweicht, gleichviel wie viel Kupfer man zur Reduction vorlegt. Diese Bestimmungen wurden damals mit einem gewöhnlichen Kohlenofen ausgeführt und da möglicher Weise dabei die Temperatur nicht hoch genug war, so stellte W. Thorp *) unter Frankland's Leitung eine neue Versuchsreihe mit einem Hofmann'schen Verbrennungsofen an. Gemische von Stickoxydgas mit dem doppelten Volum Kohlensäure wurden über stark oder schwach glühendes metallisches Kupfer, rasch oder langsam, mit oder ohne Beimischung von Wasserdämpfen geleitet. Es ergab sich, dass bei mässiger Geschwindigkeit und möglichst hoher Temperatur bei Dumas' Methode sämmtliches Stickoxyd zerlegt wird, mithin die ganze Menge Stickstoff als solcher erhalten wird. Bei Gegenwart von sehr viel Wasserdampf kann man sich jedoch auf eine vollständige Reduction des Stickoxyd's mit Sicherheit nicht verlassen, allein die Quantität, welche sich der Reduction entzieht, ist immer sehr gering, so dass selbst bei Körpern mit einem Gehalt von 20 Proc. Stickstoff der dadurch entstehende Fehler höchstens 0,75 Proc. beträgt.

Quantitative Bestimmung des Stickstoffs von Wheeler **). Die auf Taf. II. Heft 2 dieser Zeitschrift gelieferte Abbildung des von Wheeler benutzten aus Journ. f. prakt. Chem. entnommenen Apparates enthält einige Unrichtigkeiten, auf welche die Redaction von dem Verfasser aufmerksam gemacht wurde. Wir lassen die berichtigte Zeichnung auf Taf. III. Fig. II dieses Heftes folgen, welche ohne weitere Beschreibung leicht verständlich ist.

b) Bestimmung näherer Bestandtheile.

Quantitative Bestimmung des Farbstoffs im Blute durch das Spectrum. Bisher bestimmte man den Gehalt des Blutes an Hämoglobin (Hämatokrystallin, Hämatoglobulin) entweder durch Bestimmung des Eisens im Blute oder durch die Intensität der Farbe nach der Verdünnung mit Wasser. W. Preyer ***) bringt dazu jetzt den Spectralapparat in Vorschlag. — Um durch Bestimmung des Eisens den Gehalt des Blutes an Hämoglobin zu finden, wird in einer abgewogenen oder abgemessenen Blutmenge das Eisen durch Titrirung in der Asche be-

*) Chem. Soc. J. 4, p. 359; Zeitschr. f. Chem. 9, p. 606.
**) Diese Zeitschrift Bd. 5, p. 261.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 140, p. 187.

stimmt *), und da das krystallisirte, bei 100° getrocknete Hämoglobin übereinstimmend einen Gehalt von 0,42 Proc. Eisen ergab, so ist, wenn m das gefundene metallische Eisen in Procenten bedeutet, der Procentgehalt des Blutes an Hämoglobin $= \frac{100 \cdot m}{0,42}$. — Diese Methode dauert lange und ist namentlich desshalb nicht zu empfehlen, weil bei der geringen Menge des im Blute vorhandenen Eisens schon ein kleiner Fehler in der Bestimmung desselben einen grossen Fehler in der Bestimmung des Hämoglobins bedingt. Es ist ferner nicht mit Sicherheit erwiesen, dass ausser dem Hämoglobin keine weitere Eisenverbindung im Blute vorkommt. Möglich ist endlich, dass der Eisengehalt des Hämoglobins verschiedener Thierarten verschieden ist; in letzterem Falle würde dann für jede Thierart der Divisor 0,42 ein anderer werden. Von dieser nicht sehr wahrscheinlichen Möglichkeit absehend hat Preyer aus den vorliegenden Bestimmungen des Bluteisens das Hämoglobin unter der Voraussetzung, dass es die einzige Eisenverbindung des Blutes ist, berechnet und für 100 Grm. Blut folgende Werthe erhalten:

	Eisen.	Hämoglobin.
Mensch	0,049—0,063	11,66—15,00
Hund	0,04137—0,05831	9,85—13,88
Katze	0,0427	10,17
Rind	0,048—0,0547	11,43—13,02
Hammel	0,04697—0,02366 (krank)	11,18—5,63
Ziege	0,03283	7,82
Pferd	0,04879	11,62
Schwein	0,0506—0,0595	12,05—14,17
Haushuhn	0,0357—0,05355	8,50—12,75
Truthahn	0,0333—0,03976	7,93 - 9,47
Hausente	0,0344—0,342	8,17—8,14
Gans	0,0358—0,05684	8,52—13,53
Frosch	0,0425	10,12.

Die Eisenbestimmungen stammen von Pelouze, Nasse, v. Denis und Richardson her.

Ein Fehler von 0,001 Proc. in der Eisenbestimmung bedingt in den Hämoglobinbestimmungen einen Fehler von ¼ Proc.

Um aus der Intensität der Farbe des mit Wasser verdünnten Blutes den Hämoglobingehalt zu finden, braucht man 1) eine Hämo-

*) Diese Zeitschrift Bd. 4, p. 261.

globinlösung von bekannter Concentration; 2) zwei Hämatinometer und Messröhren. In das eine Hämatinometer (ein Glasgefäss mit planparallelen Wandungen, die 1 Cm. von einander abstehen) wird die verdünnte Hämoglobinlösung von bekanntem Gehalt gebracht, in das andere eine kleine abgemessene Menge einer aus einem bekannten Volum Blut und einem bekannten Volumen Wasser bestehenden Blutlösung. Letztere wird nun so lange mit Wasser verdünnt, bis die Farbe der Mischung genau dieselbe ist wie die der Hämoglobinlösung. Da man auf diese Weise findet, wie viel Wasser w die abgewogene Blutmenge b erfordert, um der Hämoglobinlösung von K Proc. Hämoglobin in der Farbe gleich zu kommen, so hat man den Procentgehalt x des Blutes an Hämoglobin: $x = \frac{K(b+w)}{b}$. Abgesehen davon, dass sich eine normale Hämoglobinlösung nicht lange hält und die Darstellung des reinen Hämoglobins zeitraubend ist, so ist doch nicht jedes Auge für höchst feine Farbenunterschiede, wie sie hier verlangt werden, empfindlich genug. Dieser letzte Einwand wird auch dann nicht beseitigt, wenn man nach Hoppe's Vorschlag das Hämoglobin durch Erwärmen mit Essigsäure und Uebersättigen mit verdünnter Natronlauge in Hämatin verwandelt und die so erhaltene Lösung nach dem Verdünnen mit einer allerdings haltbaren Normalhämatinlösung vergleicht. Operirt man genau wie oben angegeben, so findet man den Gehalt an Hämatin $= \frac{K(b+w)}{b}$ Proc. Da aber das Hämatin 8,95 Proc. Eisen enthält, so entspricht $\frac{0,42}{8,95}$ Hämatin 1 Hämoglobin und der Procentgehalt des Blutes an Hämoglobin ist $= 21,31 \frac{K(b+w)}{b}$. Allein die Schwierigkeit der Farbenvergleichung bleibt; geht ferner bei der angegebenen Behandlung sämmtliches Hämoglobin in Hämatin über und hat das Hämoglobin jeder Blutart denselben Eisengehalt?

Da also die bisherigen Methoden zur Bestimmung des Hämoglobins unzuverlässig sind und zum Theil auf unbewiesenen Voraussetzungen beruhen, so versuchte Preyer eine andere Methode, die darauf beruht, dass concentrirte Hämoglobinlösungen in einer gewissen Flüssigkeitsschicht auch für starke Beleuchtung für alle Strahlen, mit Ausnahme der rothen, undurchgängig sind, während weniger concentrirte Lösungen in derselben Schicht neben Roth und Orange namentlich einen Theil des Grün unabsorbirt lassen.

Verdünnt man daher eine abgemessene Blutmenge vor dem Spalt des Spectralapparates so lange mit Wasser, bis im Spectrum Grün auftritt, so kann man, wenn ein für allemal der Gehalt einer Hämoglobinlösung, die gerade Grün unter denselben Bedingungen durchlässt, bestimmt worden ist, mit Leichtigkeit den Procentgehalt jedes Blutes an Hämoglobin finden. Ist K der Gehalt der Hämoglobinlösung, w das zugesetzte Wasservolum, b das abgemessene Blutvolum, so ist der Procentgehalt x des Blutes an Hämoglobin:

$$x = \frac{K(w + b)}{b}$$

oder wenn b = 0,500 CC. ist: $x = K(1 + 2w)$.

An Apparaten bedarf man:

1. Einen Bunsen'schen Spectralapparat ohne Scala.

2. Eine fein graduirte, genau calibrirte Bürette und ebensolche Pipette, welche in $^1/_{100}$ CC. getheilt sind oder wenigstens $^1/_{100}$ mit Sicherheit zu schätzen gestatten.

3. Eine constante Lichtquelle.

Ausserdem muss ein für allemal K experimentell bestimmt werden. Man stellt zu diesem Zweck aus noch feuchtem, umkrystallisirtem Hämoglobin eine Lösung dar, die für einen bestimmten Spectralapparat, eine bestimmte Lichtquelle, eine bestimmte unveränderliche Flüssigkeitsschicht (1 CC.), eine bestimmte unveränderliche Entfernung von der stets gleich grossen Spalte, im Spectrum gerade Grün (zwischen den Frauenhofer'schen Linien *E* und *F* in der Gegend von *b*) auftreten lässt, so zwar, dass durch die geringste Erhöhung der Concentration dieses Grün ausgelöscht wird und durch die geringste Verminderung derselben der grüne Streifen an Intensität und Breite gewinnt. Preyer verdünnte anfangs so lange bis die beiden bekannten Absorptionsstreifen des Hämoglobins getrennt erschienen, allein als Indicator fällt das erste Auftreten von Grün in dem vorher ganz dunkelen Theil des Spectrums mehr in die Augen.

Ist K durch Trocknen der Lösung über Schwefelsäure im Vacuum, Trocknen bei 100° und Wägen des Rückstandes genau bestimmt (nach Preyer K = 0,8 Proc.), so hat man nur dafür zu sorgen, dass bei jedem einzelnen Versuch Nichts verändert wird. Die durchstrahlte Flüssigkeitsschicht, die Weite des Spaltes, die Entfernung der unveränderlichen Lichtquelle und des Hämatinometers von der Spalte, die Stellung des Prisma's müssen constant bei jedem Versuche sich gleich bleiben. Statt Sonnenlicht benutzte Preyer eine constant brennende Petroleumlampe bei Abschluss des Tageslichts. Das Verfahren ist nun folgendes:

Mit einer in $^1/_{100}$ CC. getheilten Pipette (Geissler in Bonn liefert dieselbe) die noch 0,001 CC. zu schätzen erlaubt, da der Abstand eines Theilstrichs vom anderen 3,5 Mm. beträgt, wird eine geringe Menge anhaltend mit Luft geschüttelten und geschlagenen frischen Blutes abgemessen und in ein Hämatinometer gebracht, dessen planparallele Wände 1 Cm. von einander abstehen. Hierauf lässt man aus einer in $^1/_{10}$ CC. getheilten Bürette, welche $^1/_{100}$ zu schätzen gestattet, so lange destillirtes Wasser unter Umrühren mit einem Glasstäbchen zutröpfeln, bis ausser dem sehr bald nach dem Verdünnen sichtbar werdenden Roth im Spectrum auch Grün auftritt. Ist dieser Punkt erreicht, so wird das verbrauchte Wasservolum abgelesen und, wie angegeben, mit dem früher ein für allemal bestimmten K und mit dem durch Messung bekannten Blutvolumen der Procentgehalt an Hämoglobin gefunden. Die Methode ist genau und verlangt wenig Zeit zur Ausführung. Ein Fehler könnte möglicherweise dadurch entstehen, dass nicht sämmtliches Hämoglobin zu Oxyhämoglobin oxydirt worden wäre. Alle Erfahrungen aber sprechen dafür, dass allein durch das Schlagen des Blutes an der Luft das Hämoglobin mit Sauerstoff gesättigt wird und selbst wenn diess nicht der Fall wäre, ist es noch fraglich ob ein Fehler dadurch eingeführt würde, denn auch das sauerstofffreie Hämoglobin lässt die grünen Strahlen von der Brechbarkeit der Linie *b* unter den gegebenen Bedingungen unabsorbirt durch. Uebrigens kann man sich durch Sättigen des Blutes mit Kohlenoxydgas ganz sicher stellen, was schon desshalb rathsam ist, weil sich Kohlenoxydblut länger unzersetzt hält als mit Sauerstoff gesättigtes Blut, somit nicht sofortige Untersuchung erheischt. Vorsichtsmaassregeln sind nur wenige zu beobachten. Das Blut darf natürlich mit keinem feuchten Gegenstande in Berührung kommen und muss gegen Verdunsten geschützt werden. Es muss ferner vor dem Abmessen gehörig gemischt werden, damit die Luft hinzutreten kann und die Blutkörperchen sich nicht senken. Beim Zulassen des Wassers muss gründlich umgerührt werden, damit die Blutzellen sich vollständig lösen und die Mischung durchaus homogen und durchsichtig wird. Endlich darf das Blut zur Entfernung des Fibrins nicht colirt oder filtrirt werden, denn das Fibrin hält bedeutende Mengen von Blutzellen zurück. Der Fehler kann leicht 1 Proc. übersteigen. Das Hämatinometer muss vor jedesmaligem Gebrauch selbstverständlich getrocknet werden; die Pipette wird mit dem zu untersuchenden Blute ausgespült.

Preyer fand in 100 CC. Blut vom

Hund	13,12—13,46	Proc.	Hämoglobin.
Hammel	11,11—11,53	»	»
Ochse	13,33—13,95	»	»
Kalb	10,11—10,64	»	»
Schwein	14,03—14,80	»	»
Ratte	8,68 — 9,02	»	»
Hahn	9,00 — 9,92	»	»
Ente	9,16 — 9,42	»	»

Stellt man die nach verschiedenen Methoden mit dem Blute derselben Thierart erhaltenen Werthe zusammen, so ergibt sich:

Hundeblut:					
Aus dem Eisen	13,8	Grm.	in	100	Grm.
Nach der Färbemethode	13,8	»	»	»	»
Durch das Spectrum	13,3	»	»	»	CC.
Hammelblut:					
Aus dem Eisen	11,2	»	»	»	Grm.
Durch das Spectrum	11,2	»	»	»	CC.
Ochsenblut:					
Aus dem Eisen	11,4—13,0	»	»	»	Grm.
Durch das Spectrum	13,6	»	»	»	CC.
Schweineblut:					
Aus dem Eisen	12,0—14,1	»	»	»	Grm.
Durch das Spectrum	14,3	»	»	»	CC.
Hahnenblut:					
Aus dem Eisen	8,5(?)—12,7	»	»	»	Grm.
Nach der Färbemethode	11,4	»	»	»	»
Durch das Spectrum	9,0—9,8	»	»	»	CC.
Entenblut:					
Aus dem Eisen	8,1	»	»	»	Grm.
Durch das Spectrum	9,3	»	»	»	CC.

Eine grössere Uebereinstimmung ist nicht wohl zu erwarten, wenn man bedenkt, dass die Menge des Hämoglobins im Blute nicht nur bei verschiedenen Thierarten verschieden ist, sondern auch bei derselben Art nach Alter, Geschlecht, Grösse, Nahrung, Krankheiten etc. etc. variiren kann. Soviel geht aber unzweifelhaft aus Preyer's Versuchen hervor, dass das Hämoglobin die einzige Eisenverbindung des Blutes ist, wenn, was sehr wahrscheinlich, sein Eisengehalt stets 0,42 Proc. beträgt. Somit können die oben aus dem Eisengehalte des Blutes be-

rechneten Werthe für das Hämoglobin von dieser Seite nicht angegriffen werden. Aber auch der andere Fehler, der möglicherweise verschiedene Eisengehalt des Hämoglobins je nach der Thierart, scheint wenig begründet, wenn man erwägt, dass Hoppe in dem Hämoglobin aus Menschenblut, aus Hundeblut und aus Ochsenblut gleichviel Eisen (0,42 Proc.) und in dem aus Gänseblut 0,413 Proc. fand.

Die hier beschriebene Methode ist sicherlich auch für andere Farbstoffe z. B. Anilinroth, Carmin, Indigo etc. anwendbar.

Quantitative Bestimmung der Hippursäure im Blut, Harn etc. Nach den Untersuchungen von Meissner und Shepard*) ist die Bernsteinsäure ein theils so häufig, theils sogar so constant in thierischen Flüssigkeiten vorkommender Bestandtheil, und entsteht so leicht im Organismus aus vielen verschiedenen Stoffen, dass man bei jeder genaueren Untersuchung solcher Flüssigkeiten, besonders Blut und Harn, auf Bernsteinsäure gefasst sein muss. Die Bernsteinsäure aber pflegt sich aus nicht ganz reinen Lösungen häufig in Formen auszuscheiden, die eine gewisse, obwohl nur oberflächliche Aehnlichkeit haben können, sowohl mit gewissen, gleichfalls nicht seltenen Ausscheidungsformen der Hippursäure, als auch mit Benzoësäure, so dass, wo die mikroskopische Diagnose eine Hauptsache ausmacht, eine Verwechselung dieser Säuren nicht unmöglich sein dürfte und zwar um so eher als auch bei einigen anderen Proben auf Hippursäure, wenn man es nicht mit ganz reinen Substanzen zu thun hat, die Bernsteinsäure zu Täuschungen Veranlassung geben könnte. Die Verf. zweifeln sogar nicht daran, dass die von Robin und Verdeil auf Pl. XIX ihres Atlas unter Fig. 2 abgebildeten und mit (?) als Hippursäure aus Schweinsharn bezeichneten Krystalle Bernsteinsäure waren. Ebenso sind wahrscheinlich die daselbst Pl. XLIV unter Fig. 1 abgebildeten Krystalle zum Theil Bernsteinsäure. Unzweifelhaft sind die auf derselben Tafel Fig. 2 abgebildeten Krystalle (sel particulier de l'urine de chien) bernsteinsaures Natron, welches sich jedoch beiläufig nur selten in dieser Form ausscheidet. — Desshalb ist es von grosser Wichtigkeit, dass man bei der Untersuchung thierischer Flüssigkeiten die Bernsteinsäure auf völlig sichere Weise getrennt halten kann von Hippursäure und Benzoësäure. Diess beruht auf dem Umstande, dass diejenigen Salze der Bernsteinsäure, welche in thierischen Flüssigkeiten vorkommen können, das Kali-

*) Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure etc. Hannover 1866.

Natron und Kalksalz, in starkem Alkohol unlöslich, die entsprechenden Salzen der Hippur- und Benzoësäure hingegen darin löslich sind. Bernsteinsaures Kali und bernsteinsaures Natron, die in Wasser sehr leicht löslich sind, werden gerade aus thierischen Flüssigkeiten, wie es scheint, noch leichter als aus ganz reinen Flüssigkeiten durch absoluten Alkohol gefällt. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten werden demnach (nach vorausgehender möglichster Entfernung anderer Bestandtheile, wie es der einzelne Fall verlangt) möglichst neutral, jedenfalls eher schwach alkalisch, als sauer eingedampft, aber nicht zur Trockne, denn es ist nach Meissner's und Shepard's Erfahrungen bei weitem vorzuziehen, die Behandlung mit Alkohol als eine Fällung anzuwenden, anstatt als Extraction. Man dampft zur Syrupconsistenz, oder beim Harn bis zur beginnenden Krystallisation ein, versetzt die noch heisse Flüssigkeit sofort mit soviel absolutem Alkohol, dass ein weiterer Zusatz keine Trübung der Lösung mehr bewirkt, lässt erkalten und filtrirt darauf. Man kann dann ganz sicher darauf rechnen, dass man die etwa vorhandene Hippur- und Benzoësäure vollständig in der alkoholischen Lösung hat, dagegen die Bernsteinsäure ausschliesslich in dem gut mit absolutem Alkohol ausgewaschenen und abgepressten Niederschlage. Es ist durchaus nöthig, den besten absoluten Alkohol anzuwenden und denselben nicht zu sparen. Sobald die mit Alkohol zu behandelnde Flüssigkeit sauer ist, freie Bernsteinsäure enthält, so geht diese natürlich mit in den Alkohol über, und die in Rede stehenden Säuren im freien Zustande von einander zu trennen, ist bei den bekannten Löslichkeitsverhältnissen derselben nicht leicht ausführbar. — Zur Auffindung der Bernsteinsäure behandelt man darauf die durch den absoluten Alkohol gefällte Salzmasse genau nach der hierzu früher von Meissner und Jolly*) gegebenen Methode. Zur Abscheidung der Hippursäure aber verdampft man die alkoholische Lösung zuletzt in einem Kolben im Wasserbade bis sämmtlicher Alkohol und sämmtliches Wasser entfernt sind. Man hat dann einen braunen Syrup, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Diese Masse wird noch warm und flüssig mit Aether und einigen Tropfen Salzsäure (welche erst nach dem Zusatz des Aethers zugesetzt werden) unter heftigem Schütteln extrahirt, was zwei- bis dreimal mit neuen Aethermengen zu wiederholen ist. Wenn man nicht vor der Aetherextraction sämmtlichen Alkohol (und das Wasser) möglichst entfernt, so geht leicht etwas Harnstoff in

*) Diese Zeitschrift Bd. 4, p. 502.

das Aetherextract über. Nach dem Verjagen des Aethers, zuletzt bei gewöhnlicher Temperatur, pflegt die Hippursäure in sehr schönen Krystallen sich auszuscheiden, welche sich recht gut abpressen und farblos erhalten lassen. Nach meinen Prüfungen ist die Methode vortrefflich. Sollte jedoch nach dem Verdunsten des Aethers die Hippursäure schwierig oder gefärbt krystallisiren, so habe ich es zweckmässig gefunden den Rückstand mit Wasser zu verdünnen und mit etwas Kalkmilch zu kochen. Aus dem jetzt farblosen und durch Eindampfen concentrirten Filtrat scheidet sich darauf die Hippursäure, nach Zusatz einer genügenden Menge von Salzsäure, in schönen Krystallen aus.

Ueber die Auffindung und quantitative Bestimmung des Cholesterins und Protagons im Thier- und Pflanzenreich. Hoppe-Seyler*) benutzte dazu die folgende Methode: Die zu untersuchenden Objecte wurden zunächst so lange mit Aether behandelt, als dieser noch etwas aufnahm. Die vereinigten, völlig klar abgegossenen oder filtrirten, von der wässrigen Lösung ganz befreiten Aetherauszüge wurden auf dem Wasserbade durch Destillation vom Aether befreit, die Rückstände getrocknet und gewogen. Ein Theil des Rückstandes oder das Ganze wurde dann mit überschüssiger, klarer, concentrirter alkoholischer Lösung von Aetzkali auf dem Wasserbade mehrere Stunden im Sieden erhalten, endlich der Alkohol verdunstet und der Rückstand in Wasser gelöst, so dass eine dünnflüssige Lösung entstand. Diese wurde mit Aether geschüttelt und nach dem Absitzen und Abgiessen des Aethers noch mehrmals in gleicher Weise mit Aether behandelt. Dieser ätherische Auszug enthält das Cholesterin gewöhnlich fast völlig rein. War es noch nicht rein, so wurde der Rückstand mit verdünnter Kalilauge warm geschüttelt und nochmals nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit Aether behandelt. Von den Seifen geht nur dann etwas in den Aether über, wenn es an Wasser und Alkali fehlt. Die vom Cholesterin befreite Seifenlösung wurde dann mit Salzsäure stark sauer gemacht und wieder mit mehreren Portionen Aether gewaschen. Die abgegossenen vereinigten Aetherauszüge wurden durch Destillation vom Aether befreit, der Rückstand getrocknet und gewogen. Die saure wässerige Lösung, welche durch Waschen mit Aether von den fetten Säuren befreit war, wurde in einer Platinschale zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Soda und Salpeter gemengt, zum Schmelzen erhitzt, die kohlefreie Schmelze in Wasser gelöst, mit

*) Medicinisch-chemische Untersuchungen Heft I, p. 143.

Salpetersäure übersättigt und nach einiger Zeit, während die Flüssigkeit auf dem Wasserbade digerirte, mit einer Lösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure gefällt und schliesslich die Phosphorsäure in bekannter Weise bestimmt. Aus der gefundenen Phosphorsäure wurde das Protagon berechnet, diess und das Cholesterin von der Quantität des Aetherextractrückstandes subtrahirt, liessen als Rest die Quantität der verseifbaren Fette. Sämmtliche Reagentien müssen selbstverständlich absolut frei von Phosphorsäure sein. Enthält das Aetzkali Phosphorsäure, was nach Hoppe-Seyler häufig vorkommen soll, so bestimmt man diese in einer grösseren Portion der Lösung und verwendet zu der obigen Analyse alsdann abgemessene Mengen. Die fetten Säuren, welche nach der beschriebenen Methode gewonnen wurden, werden entweder im freien Zustande getrocknet und gewogen oder als Natronsalze bestimmt.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

C. D. Braun.

Colorimetrie. Methoden, um die Farbenintensität gefärbter Flüssigkeiten mittelst besonderer Apparate, den sogen. Colorimetern, zu bestimmen, sind in den letzten Jahren verschiedene mitgetheilt worden. Die Wichtigkeit, welche einige dieser Art von quantitativen Bestimmungen für die Praxis bereits erlangt haben, veranlasst mich, bevor ich über eine neue colorimetrische Methode berichte, das Historische über den in Rede stehenden Gegenstand kurz zusammengefasst hier mitzutheilen.

Apparate zur colorimetrischen Analyse sind besonders von Houtton-Labillardière *), Collardeau, Al. Müller **) und

*) Dingl. polyt. Journ. Bd. 27, p. 54; siehe auch Dubrunfaut ebendaselbst Bd. 40, p. 448.

**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 60, p. 474; ausführlicher ebendaselbst Bd. 66, p. 193, und Dessen Broschüre „Das Complementär-Colorimeter." Chemnitz, G. Ernesti. 1854.

F. Dehms *) beschrieben worden. Th. Herapath **) hat ebenfalls einige Mittheilungen darüber gemacht und das Colorimeter angewandt, um damit das Eisen in Pflanzenaschen, das Sulfocyankalium des Speichels und die Blausäure zu bestimmen. Im Jahre 1830 wurde von Keates zuerst in England das Kupfer colorimetrisch bestimmt und diese Methode dann einige Jahre später in Deutschland von Heine ***) eingeführt; erweitert und verbessert wurde dieselbe später von Jacquelin †), v. Hubert ††), Müller †††), Wagmeister *†) und Le Hay **†). Um geringe Mengen von Kupfer in Eisenerzen, Eisen und Stahl zu bestimmen, hat auch Eggertz ***†) ein besonderes colorimetrisches Verfahren mitgetheilt. Al. Müller (a. a. O.) hat ausser Kupfer und Eisen auch Chrom quantitativ bestimmt und später noch umfassende Studien am Complementär-Colorimeter angestellt *††). Während früher besonders auf dem Felde der colorimetrischen Metall- und Farbstoffbestimmungen gearbeitet wurde, lenkten Payen und Andere die Aufmerksamkeit auf die Bestimmung der Farbe von Rohzuckern, Säften und Syrupen aus der Zuckerfabrikation, sowie der entfärbenden Kraft der Kohle, vermittelst der sogen. Decolorimeter **††).

Diese Art von Apparaten, wie ein solcher z. B. von Greiner angefertigt wurde, haben später durch eingehendere Arbeiten C. Stammer's wesentliche Abänderungen erlitten ***††). Letzterer nannte sein Colorimeter Chromoskop.

Die Brauchbarkeit und Zweckmässigkeit dieses Apparates hat später G. Panten *†††) durch besondere Versuche noch festgestellt. Wie man durch colorimetrische Prüfung den Kohlenstoffgehalt des Eisens

---

*) Diese Zeitschrift Bd. 3, p. 218 u. 494.

**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 56, p. 255 und Bd. 60, p. 242.

***) Bergwfrnd. Bd. I, p. 33; Bd. XVII, p. 405.

†) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 46, p. 174.

††) Berg- u. hüttenm. Ztng. 1849, p. 677 und 1851, p. 804. Siehe auch: Schemnitzer u. Leobener Jahrb. 1865, Bd. 14, p. 187 und Bergwfrnd. Bd. XVII, p. 405.

†††) a. a. O.

*†) Oestr. Zeitschr. 1865, p. 270.

**†) Vergl. diese Zeitschrift Bd. 3, p. 218, 2te Anmerkung.

***†) Berg- u. hüttenm. Ztng. 1862, p. 218.

*††) Diese Zeitschrift Bd. 2, p. 434.

**††) Siehe Payen, Dingl. polyt. Journ. Bd. 27, p. 372.

***††) Dingl. polyt. Journ. Bd. 159, p. 341.

*†††) Diese Zeitschrift Bd. 3, p. 227.

rasch bestimmen kann, hat V. Eggertz *) gezeigt. Der Berichterstatter Stapff in Dingler's polyt. Journ. (Bd. 170, p. 357) sagt über diese Methode, dass zum Behufe der Sortirung des Bessemerstahles und Eisens die Eggertz'sche Kohlenprobe allgemein auf den schwedischen Bessemerstahlhütten angewandt werde; eine genaue, vergleichende Experimentaluntersuchung ist noch nicht hierüber bekannt geworden.

Colorimetrische Kobalt- und Nickelbestimmung. Der Gedanke, geringe Mengen von Kobalt in Mineralien u. s. w. colorimetrisch zu bestimmen, rührt von Lampadius **) her. Derselbe gründete sein approximatives Verfahren auf die rothbraune Färbung, welche Kobaltlösungen bei Zusatz von Ammoniakflüssigkeit annehmen. Bodemann ***) brachte diese Untersuchungsmethode später wieder in Vorschlag, doch hat dieselbe keinen rechten Eingang gefunden. Dass dieselbe auch durchaus keine genauen Resultate liefern kann, geht aus dem Verhalten der ammoniakalischen Kobaltlösungen zum Sauerstoff oder zur Luft hervor. Eine kürzere oder längere Einwirkung derselben verändert wesentlich den Farbenton der Flüssigkeit. Kobaltlösungen ohne Zusatz von Ammoniak mittelst des Complementär-Colorimeters zu prüfen, hat zuerst Al. Müller 1854 und F. Dehms 1864 (a. a. O.) in Anregung gebracht. Neuerdings hat nun Cl. Winkler †) eine colorimetrische Methode vorgeschlagen, um Kobalt und Nickel nebeneinander zu bestimmen, und somit den Gedanken von Müller und Dehms realisirt und weiter ausgeführt. Letzterer hielt zur Bestimmung die schwefelsauren Salze für geeignet, Winkler zieht jedoch die salzsauren und salpetersauren den ersteren vor.

Dass die Farben der Kobaltlösungen complementär sind denen der Nickellösungen hat Maumené ††) zuerst gezeigt und Himly †††) hat dargethan, dass diess auch mit den Chromoxydlösungen der Fall ist.

Die Beobachtung R. Wagner's *†), dass die Farben gleicher Aequivalente von Kobalt und Nickel in gelöstem Zustande sich gegenseitig compensiren, fand Winkler nicht bestätigt, denn eine gemischte Lösung von Kobalt- und Nickelsalz erscheint erst dann ungefärbt,

*) Diese Zeitschrift Bd. 2, p. 433.
**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 13, p. 385.
***) Bodemann's Probierkunst 2. Aufl., p. 456.
†) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97, p. 414.
††) Compt. rend. T. 30, p. 209.
†††) Siehe diese Zeitschrift Bd. 3, p. 222.
*†) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 61, p. 129.

wenn sie auf einen Gewichtstheil Kobalt drei Gewichtstheile Nickel enthält.

Winkler benutzte zu seinen Bestimmungen ein Müller'sches Colorimeter, welches von F. Hugershoff in Leipzig angefertigt war. Bei diesem Instrumente ist bei sorgfältiger Calibrirung des Objectcylinders die Höhe eines CC. darin enthaltener Flüssigkeit = 2,16 Mm. und die durch den Meniscus hervorgebrachte Depression = 0,3 Mm. Da dem Verf. Glasplatten, deren Farben denjenigen der zu prüfenden Flüssigkeiten genau complementär sind, nicht zu Gebote standen, so benutzte derselbe rothe, beziehungsweise grüne Flüssigkeiten zur Einschaltung; es wurden also Nickellösungen mit Normal-Kobaltlösungen und umgekehrt Kobaltlösungen mit Normal-Nickellösungen gemessen.

Als besondere Regeln für die Ausführung der Kobalt- und Nickelbestimmung gibt der Verf. folgende an:

1. Die zu untersuchende Lösung muss frei von färbenden Verunreinigungen sein. Salzsaure und salpetersaure Lösungen sind schwefelsauren vorzuziehen.

2. Die Concentration der Objectflüssigkeit betrage womöglich nicht unter 0,5 Grm. CoNi auf 100 CC. Flüssigkeit. Für manche Verhältnisse ist diese Verdünnung schon zu gross.

3. Je nach der Concentration der zu untersuchenden Flüssigkeit, nach ihrer Farbenintensität und nach dem Rauminhalt des Objectcylinders hat man das Volumen, oder den Gehalt der die farbige Glasplatte ersetzenden Complementärflüssigkeit zu wählen und zwar so, dass deren Farbe durch die der Objectflüssigkeit stets völlig verdeckt und überwogen wird.

Es ist dabei zu berücksichtigen, dass z. B. in einer kobalthaltigen Nickellösung das dreifache des vorhandenen Kobaltgehaltes vom Nickel schon von vornherein unwirksam gemacht ist, und dass also die Verdünnung der grünen Nickelfärbung nicht allein von der Wassermenge, sondern auch vom anwesenden Kobaltgehalte abhängig ist. Im umgekehrten Maasse beeinträchtigt die Gegenwart von Nickel in Kobaltlösungen deren Farbenintensität.

4. Je grösser die Verdünnung ist, desto schwieriger wird die Beobachtung der Contrastfarbe. Die successive Auffindung führt in solchem Falle leicht zu Täuschungen; dagegen aber leistet die Einlegung einer Contrastscheibe vorzügliche Dienste und gestattet noch unter ziemlich ungünstigen Verhältnissen richtige Ablesung. Die Stärke der zu wählenden Contrastscheibe richtet sich nach der Farbenintensität

der Objectflüssigkeit und muss in geradem Verhältnisse zu deren Verdünnung stehen.

5. Da Kobalt dreimal stärkeres Färbungsvermögen als Nickel besitzt, so hat man bei simultaner Einstellung auf die Contrastfarben darauf zu achten, dass das röthlich gefärbte Feld jederzeit deutlicher, das grünliche aber blässer hervortritt. Die Auffindung des richtigen Punktes erfordert einige Uebung. Als vor der Bestimmung bekannt vorauszusetzen ist der Gehalt der Complementärflüssigkeit an färbendem Metall, ferner das Volumen der Objectflüssigkeit und bei Untersuchung von gleichzeitig Kobalt und Nickel enthaltenden Lösungen das Gesammtgewicht der darin vorhandenen Metalle.

Bestimmung des Kobalts in nickelfreier Lösung. Ist V das Volumen der Objectflüssigkeit, v das nach der Einstellung auf die Contrastfarbe beobachtete Volumen, welches aus der abgelesenen Millimeterzahl auf CC. berechnet worden ist, ferner x die gesuchte Menge Kobalt, und nach obigem Erfahrungssatze $\frac{c}{3}$ Theile Kobalt der Compensationswerth für c Theile Nickel, so hat man die Gleichungen:

$$v : V = \frac{c}{3} : x \text{ oder } x = \frac{Vc}{3v}.$$

Der Verf. hat auf diese Weise zwei Versuche ausgeführt und im einen 100,7 Mgrm. Kobalt statt 100 gefunden, im anderen 142,5 Mgrm. statt 145. Bei letzterem Versuche war die Beobachtung, der starken Verdünnung der Objectflüssigkeit halber, schon schwieriger und sie gelang nur bei Anwendung einer Contrastscheibe von 6 Mm. Stärke.

Bestimmung des Kobalts in nickelhaltiger Lösung. Hierbei muss die rothe Farbe der Kobaltlösung entschieden vorherrschen und darf durch zu grossen Nickelgehalt nicht allzusehr abgeschwächt sein; ausserdem gilt hier das oben (in 5) Bemerkte.

Bedeutet c die in der Complementärflüssigkeit enthaltene Nickelmenge, V das Volumen der im Objectcylinder enthaltenen Kobaltnickellösung, O die in V enthaltene Menge von Kobalt und Nickel, x das gesuchte Kobaltquantum und endlich v das Volumen der Flüssigkeit, welches nach der Einstellung auf die Contrastfarben von der Bodenplatte des Objectcylinders und dem Schlussplättchen des Indexröhrchens abgegränzt wird, und welches sonach gerade die Menge Kobalt $\left(\frac{c}{3}\right)$ enthält, welche durch c entfärbt ist, — so ist

$O - x$ das in der Objectflüssigkeit enthaltene Nickelquantum,

$\frac{O - x}{3}$ die Menge Kobalt, welche durch das in der zu untersuchenden Lösung vorhandene Nickel entfärbt und von vornherein unwirksam gemacht worden ist,

$x - \frac{O - x}{3}$ die Menge Kobalt, welche übrig bleibt und zur eigentlichen Bestimmung gelangt.

Man hat nun:

$$v : V = \frac{c}{3} : x - \frac{O - x}{3} \text{ oder } x = \frac{Vc + Ov}{4v}.$$

Der Verf. theilt vier Versuche mit, wobei das Nickel als schwefelsaures und salpetersaures Salz und als Chlormetall in Lösung war. Im ersteren Falle wurden 195,2 Mgrm. Kobalt statt 190 Mgrm., im zweiten 98,8 Mgrm. statt 100 Mgrm., im dritten und vierten (als Chlormetall) 50,4 Mgrm. Kobalt statt 50 Mgrm. und 99,8 Mgrm. statt 100 Mgrm. gefunden. Der dritte Versuch wurde ferner noch in der Abänderung ausgeführt, dass der Objectflüssigkeit noch eine abgemessene Menge Kobaltchlorürlösung zugefügt wurde. Diesen Zusatz hält der Verf. in den Fällen für räthlich, wobei die Kobaltfärbung der Objectflüssigkeit schwach oder wie bei dem Verhältniss von 1 Co : 3 Ni gar nicht auftritt. Man erreicht auf diese Art eine richtige Gehaltsbestimmung. Nach Abzug der zugesetzten Kobaltmenge wurden 51,1 Mgrm. statt 50 Mgrm. erhalten. Der Gehalt an Nickel bei diesen Versuchen ergab sich aus der Differenz, die specielle Ermittelung desselben geschieht folgendermaassen:

Bestimmung des Nickels in kobaltfreier Lösung. Die Bestimmung des Nickels lässt sich in ganz gleicher Weise vornehmen, wie die des Kobalts. An Stelle der rothen Complementärplatte schaltet man eine Normalkobaltlösung ein. Die Berechnungsweise ist hierbei folgende:

c repräsentire die Menge Nickel, welche in der Complementärflüssigkeit enthalten ist, V das Volumen der Objectflüssigkeit, v das nach der Einstellung auf die Contrastfarben beobachtete Volumen, welches aus der abgelesenen Millimeterzahl auf CC. berechnet worden ist, x die gesuchte Nickelmenge.

Mit Berücksichtigung des oben mitgetheilten Compensationswerthes des Nickels für Kobalt, ergeben sich sonach die Gleichungen:

$$v : V = 3c : x \text{ oder } x = \frac{3Vc}{v}.$$

Beispiele:

1. $c = 50$ Mgrm. Co als CoO, NO_5 in 5 CC. Flüssigkeit,
   $V = 20$ CC. NiCl, entsprechend 200 Mgrm. Ni,
   $v = 15,1$ CC.

$$x = \frac{3\,Vc}{v} = \frac{3\,.\,20\,.\,50}{15,1} = 198 \text{ Mgrm. Ni statt 200 Mgrm.}$$

2. $c = 25$ Mgrm. Co als CoCl zu 2,5 CC. Flüssigkeit gelöst,
   $V = 10$ CC., enthaltend 100 Mgrm. Ni,
   $v = 7,5$ CC. Gefunden 100 Mgrm. Ni.

Die Bestimmung des Nickels in kobalthaltiger Lösung ist nur dann empfehlenswerth, wenn der Nickelgehalt sehr stark überwiegend ist. Schon wenn der Kobaltgehalt ein Viertel des zu bestimmenden Nickels beträgt, werden die Farbenerscheinungen matt und ist es dann rathsam, die Objectflüssigkeit durch ein bestimmtes Volumen Normalkobaltlösung roth zu färben, das vorhandene Kobalt colorimetrisch zu bestimmen, und den Nickelgehalt der Objectflüssigkeit aus dem Reste zu bestimmen. Die Contrastscheiben müssen für die Nickelbestimmung stärker gewählt werden, als man sie bei der Untersuchung von Kobaltlösungen anzuwenden pflegt, weil die färbende Kraft des Nickels nur das Drittel von der des Kobalts beträgt. Aus gleichem Grunde ist es vortheilhaft, der Objectflüssigkeit eine grössere Concentration zu geben und mit mindestens einprocentigen Lösungen zu arbeiten.

Die Werthe und die Formeln für die Berechnung sind folgende:

c sei die in der Complementärflüssigkeit enthaltene Kobaltmenge, V das Volumen der Objectflüssigkeit, O die in V enthaltene Nickel-Kobaltmenge, v das Volumen der Flüssigkeit, welches nach der Einstellung auf die Contrastfarben von der Bodenplatte des Objectcylinders und dem Schlussplättchen des Indexröhrchens abgegränzt wird, und welches sonach die Menge Nickel enthält, welche durch c gerade compensirt wird (= 3 c), x die gesuchte Nickelmenge, dann ist:

$O - x$ die in der Objectflüssigkeit enthaltene Kobaltmenge,

$3(O - x)$ die Menge Nickel, welche durch das in der zu untersuchenden Lösung vorhandene Kobalt von vornherein entfärbt und unwirksam gemacht worden ist,

$x - 3(O - x)$ die zur eigentlichen Bestimmung gelangende Nickelmenge.

$$v : V = 3c : x - 3(O - x) \text{ oder } x = \frac{3(Vc + Ov)}{4v}.$$

In einem Versuche wurde hiernach genau die angewandte Menge Co = 20 Mgrm. wiedergefunden, was indess nach dem Verf. auf Rechnung des Zufalls gesetzt werden mag, zumal die Beobachtung der ziemlich blass auftretenden Contrastfarben einige Schwierigkeiten hatte. Bei einem zweiten Versuche wurden 257 Mgrm. Nickel statt 250 Mgrm. und 43 Mgrm. Kobalt statt 50 Mgrm. gefunden.

Die vorstehende Methode zur Bestimmung von Kobalt und Nickel, welche wohl praktischen Werth hat, wird, wenn nicht unbrauchbar, doch sehr modificirt werden müssen, wenn gleichzeitig noch andere Metalle anwesend sind, selbst solche, welche keine gefärbten Lösungen bilden. Ich habe nämlich schon vor ein paar Jahren gelegentlich der Untersuchung verschiedener Kobaltverbindungen u. s. w. die Beobachtung gemacht, dass, wenn eine Nickellösung Zink in etwas grösserer Menge enthält, ganz andere Mengen von Kobaltlösung zur Entfärbung von Nickellösung nothwendig sind als bei Abwesenheit von Zink.

Eine andere Beobachtung, die ich ebenfalls vor längerer Zeit gemacht habe, nämlich die, dass eine compensirte (also ungefärbte) Kobalt-Nickellösung durch Zusatz von Zinklösung wieder roth erscheint, konnte ich bei einigen kürzlich hierüber angestellten Versuchen nicht wieder erhalten. Ich werde indess die Sache zu gelegener Zeit eingehender prüfen. Schliesslich mag noch daran erinnert werden, dass J. H. Gladstone*) in seiner Arbeit „über Bedingungen, welche die chemische Verwandtschaft modificiren" unter Anderem zu der Folgerung gelangt, dass es ein gründlicher Irrthum sei auf die Farbe einer Lösung, welche zugleich farblose Salze enthält, eine quantitative analytische Methode zu gründen.

Ueber das im Roheisen enthaltene Silicium. In Betreff der Brauchbarkeit der Methode, welche Phipson angewandt hat**), um das nach ihm in zwei verschiedenen Zuständen vorkommende Silicium des Roheisens zu bestimmen, hat G. Tosh***) Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dass das Verfahren von Phipson auf einer unrichtigen Basis beruht. Bei drei Versuchen, wozu dieselbe Sorte Roheisen in Form von Bohrspänen angewandt wurde und das Gewicht des Eisens 2,409 Grm., 2,39575 Grm. und 2,336 Grm. betrug, fand Tosh 1,094, 0,740 und 1,353 Proc. Silicium (im ungelösten Rück-

*) Philos. Magaz. Bd. IX. p. 535.

**) Siehe Seite 226.

***) Chem. News 1866, Nr. 330, p. 145; Nr. 336, p. 217.

stande) in Form von Kieselsäure, so dass also die Resultate durchaus nicht übereinstimmend sind. Die Menge der ungelöst gebliebenen Kieselsäure wechselt mit der Concentration der angewandten Säure und mit der Menge, welche vor der Filtration vorhanden war. Die Ansicht, dass Silicium graphitähnlich, frei im Roheisen enthalten sei, ist unzulässig, da diess in allen Säuren mit Ausnahme eines Gemisches von Fluorwasserstoff und Salpetersäure unlöslich ist. Tosh behandelte 20 Grm. Roheisen (Bohrspäne) mit verdünnter Salzsäure und erhitzte den ausgewaschenen, getrockneten, schwarzen Rückstand in einem Strome von Sauerstoffgas. Bei dieser Behandlung musste das Silicium, da es selbst in Weissglühhitze in einer Sauerstoffatmosphäre unverändert bleibt, wenn es wirklich anwesend war, zurückbleiben. Die nähere mikroskopische Prüfung des mittelst Königswasser von Eisen und Mangan und mittelst Flusssäure von Kieselsäure gereinigten Rückstandes, liess nur Titansäure erkennen, aber kein Silicium.

Phipson hatte später angegeben, dass er sich in seiner früheren Veröffentlichung nicht präcis genug ausgedrückt habe, indem das Roheisen nicht zwei allotropische Modificationen des Siliciums, sondern gebundenes α-Silicium als Siliciumeisen und β-Silicium als Kieselsäure, resp. kieselsaures Eisenoxydul, enthalte. Tosh bemerkt, dass Phipson bei einer Analyse von Roheisen angegeben hat, dieselbe enthalte 3,22 Proc. β-Silicium. Berechnet man aber hieraus die Menge des kieselsauren Eisenoxyduls (Schlacke), so ergeben sich 23,46 Proc.! Als Tosh 3—4 Grm. Roheisen in einem vollkommen trocknen Chlorstrome glühte, und hierdurch alles Silicium, mit Ausnahme des als Kieselsäure vorhandenen, nebst Eisen verflüchtigte, den zurückbleibenden Kohlenstoff darauf im Sauerstoffstrome oxydirte, erhielt er einen 1 — 2 Mgrm. schweren aus Kieselsäure und Titansäure bestehenden Rückstand.

Die Frage, in welchen Verbindungen das Silicium in dem Roheisen enthalten, ist noch eine offene, die über die Brauchbarkeit der Phipson'schen Methode jedoch entschieden.

Bestimmung des Quarzgehaltes in Silicatgemengen. Al. Müller *) gebraucht hierzu Phosphorsäurehydrat, welches in allmählich gesteigerter Temperatur zunächst die Silicate, unter Abscheidung gallertartiger Kieselsäure zersetzt, und später erst den Quarz in lösliche Kieselsäure umwandelt. Die aufzuschliessende Substanz muss fein ge-

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 98, p. 14.

pulvert werden. Je nach dem Gehalt an Silicaten bedarf man einer verschieden grossen Menge Phosphorsäurehydrat, so z. B. für Kaolin wenigstens die dreissigfache Menge *). Nimmt man weniger, so verdickt sich die Masse zu sehr durch die abgeschiedene kleisterartige Kieselsäure. Nach Eintritt der Zersetzung setzt man unter wiederholtem Umrühren das Erhitzen noch drei bis vier Stunden lang fort. Darauf wird die Schmelze successive und unter wiederholter Sedimentation und Decantation mit Wasser und einprocentiger Natronlauge digerirt, der Bodensatz auf einem Filter gesammelt und der Quarz mit Säure, Alkali, Säure und Wasser ausgewaschen. Bei eisen- und thonreichen Substanzen ist es gut, der zuerst gebrauchten Natronlauge etwas Seignettesalz zuzusetzen. Das Trübfiltriren umgeht man durch Auswaschen der kieselsäurehaltigen Natronlauge mit reiner Sodalösung, der Salpetersäure mit einer Auflösung von salpetersaurem Ammoniak.

Der Quarzrückstand von der ersten Digestion mit Phosphorsäure wird einer erneuerten Digestion unterworfen und nach dieser mittelst des Mikroskops und der Behandlung mit Flusssäure auf die Reinheit geprüft.

Die Digestion mit Phosphorsäurehydrat zum Behufe der Aufschliessung muss bei einer constanten Temperatur vorgenommen werden. Auf offenem Drahtnetz über einer Gaslampe, auch wenn ein Spiralgasofen mit zahlreichen kleinen, in einer umfänglicheren Horizontalebene vertheilten Flämmchen angewandt wurde, liess sich diese bei des Verf. Versuchen nicht erreichen. Zweckmässig erwies sich jedoch die Benutzung eines ungefähr 150 Mm. weiten Chamotteringes (wie solche den Meissner Kohlenöfchen beigegeben werden), welcher soweit bedeckt wurde, dass die Ausströmungsöffnung der Heizluft geringer war als die Zuströmungsöffnungen zu den Flämmchen unter dem Netz. Hierzu dienten zwei halbkreisförmige Deckel von den in Meissen fabricirten Erdmann'schen Veraschungsmuffeln aus Chamotte. — Die Temperatur misst man mittelst eines Thermometers, dessen Quecksilberkugel durch den Zwischenraum genannter Chamottedeckel oder durch eine in den oberen Rand des Chamotteringes eingefeilte Rinne in den Digestionsraum eingeführt wird. Innerhalb weiterer Grenzen erfährt man die herrschende Temperatur durch leicht schmelzbare Metalle und deren Legirungen, welche in kleinen Porzellantiegeln zwischen den Digestions-

*) Die zur Zersetzung nöthige Zeit hängt wesentlich von dem Concentrationsgrade der benutzten Säure ab. Zu des Verf.'s Versuchen diente syrupartige Säure, welche durch Abdampfen von 33—37 Proc. Wasser aus officineller von 1,13 und 1,18 spec. Gew. dargestellt war, also 40—45 Proc. PO_5 enthielt.

gefässen auf dem Drahtnetz aufgestellt werden. Als Digerirgefässe nimmt der Verf. Platinschalen, die selbst bei Anwesenheit von organischen Substanzen durch Phosphorsäure unter 350° noch keinen Schaden leiden.

Zum Umrühren dienen rund abgeschmolzene Glasstäbe, welche an dem einen Ende durch einen Kork gesteckt sind, um in den Zwischenzeiten in trockenen Fläschchen gegen Wasseranziehung geschützt zu werden.

Auf ihr Verhalten zu erhitztem Phosphorsäurehydrat hat der Verf. eine ganze Reihe von Silicaten u. s. w untersucht, wovon ich Einiges hier noch anführen will.

Schwedische kalireiche Thone werden binnen 2 Stunden bei circa 185° (unterhalb des Schmelzpunktes des gewöhnlichen Schlaglothes, 1 Theil Blei und 2 Theile Zinn) unter Hinterlassung von Quarzsand zerlegt. Pulverisirter bräunlicher Granat von Dannemora wird bei 200° schnell aufgelöst, unter Purpurfärbung der Phosphorsäure, in Folge des Gehalts an Manganoxyd. Feines Feldspathpulver, aus dem zur Glasirung des Porzellans dienenden Präparat mittelst eines verticalen Wasserstromes von 4 Mm. Geschwindigkeit in der Minute abgeschlämmt, wird bei circa 190° binnen zwei Stunden zerlegt, mit Hinterlassung von etwas Quarzsand etc. etc.

Der Verf. glaubt, dass man die Aufschliessung der Silicate mittelst Phosphorsäure wahrscheinlich benutzen könne, um den Gehalt an Eisenoxydul in manchen Silicaten auf einfachere und weniger gefährliche Weise zu bestimmen, als nach der Methode von Al. Mitscherlich.

Analyse der Düngerphosphate. Zur raschen Bestimmung des im sogenannten Kalksuperphosphate enthaltenen löslichen phosphorsauren Kalkes empfiehlt George Jones *) die jedem Superphosphate anhängende freie Schwefelsäure durch Bleiglätte zunächst zu entfernen, das Phosphat dann mit Wasser auszuziehen, mit Chlorcalciumlösung und einer bestimmten Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss zu versetzen und jetzt das noch ungebundene Ammoniak mit einer Säure zu messen. Da zur Ausfällung des sauren phosphorsauren Kalks auf je 1 Aeq. desselben 2 Aeq. Ammon kommen, so lässt sich nach dem Verf. aus der verbrauchten Menge desselben leicht der Gehalt an löslichem Phosphat berechnen.

$$CaO \,.\, PO_5 + 2\,CaCl + 2\,NH_4O = 3\,CaO \,.\, PO_5 + 2\,NH_4Cl,$$

*) Chem. News 1865, No. 293, p. 13.

Die Einzelnheiten des Verfahrens sind folgende:

100 Grains oder etwa 6 Grm. Superphosphat werden mit etwa 3 Grm. fein gepulverter Bleiglätte gemengt und 15 Minuten lang mit einer kleinen Menge destillirten Wassers gekocht und darauf das Ganze durch Wasserzusatz auf 7000 Grains, entsprechend 453,592 Grm., verdünnt, gut umgeschüttelt und filtrirt *). Von dem Filtrate nimmt man 1400 Grains = 20 Grains der Probe mit der Pipette heraus, fügt dann etwas Chlorcalciumlösung hinzu und endlich 1400 Grains einer titrirten Ammoniaklösung. Durch Zusatz von Wasser verdünnt man auf ein bestimmtes Quantum, schüttelt um und filtrirt. Die Ammoniaklösung, welche der Verf. verwendet, enthält in jedem Septem (= 7 Grains = 0,43342 Grm.) 0,01 Ammoniak und von der verdünnten Salzsäure, welche der Verf. zum Zurückmessen verwendet, entsprechen 50 Septem = 292 der Ammoniaklösung.

Bei der Titrirung des Ammoniaküberschusses setzt Jones zunächst Salzsäure im Ueberschusse hinzu und misst diesen unter Anwendung von Lackmustinktur mit der Normal-Ammonlösung zurück. Der Verf. hat, wie er bemerkt, mit dieser Titrirmethode stets befriedigende Resultate erlangt.

Sehr wünschenswerth wäre es gewesen, wenn Jones das mitgetheilte Verfahren, welches im Principe schon im Jahre 1858 in Deutschland angewandt wurde, etwas genauer geprüft und seine Resultate mit denen durch Gewichtsanalyse erhaltenen verglichen hätte. Durch die Wichtigkeit, welche eine gute technisch-chemische Prüfungsmethode des Superphosphates bei der in der Neuzeit grossartigen Verwendung dieses Düngstoffes besitzt, schien es geboten, das neuerdings von Jones wieder empfohlene, von ihm modificirte, Verfahren einer eingehenderen Prüfung zu unterziehen. Bevor ich hierauf specieller eingehe, schicke ich Folgendes voraus:

Die Bestimmung der Phosphorsäure im Superphosphate geschah im Jahre 1858 in der Fabrik von C. Clemm-Lennig in Mannheim nach folgender Methode **).

*) Zur Orientirung für den Leser mag bemerkt werden, dass das englische Avoirdupois oder Handelsgewicht = 7000 Troy-Grän = 7680 Avoirdupois-Grän ist. 1 Troy-Grän = 0,064799 Grm.; 1 Avoirdupois-Grän = 0,05906 Grm. — Es dürfte wahrlich an der Zeit sein, auch in England sich bei technischen Untersuchungen nur des französischen Gewichtes zu bedienen, wie diess ja von allen anderen gebildeten Nationen schon lange geschieht.

**) Journ. f. Landwirthschaft Bd. I, p. 255.

„Man sättigt den sauren phosphorsauren Kalk mit einer titrirten alkalischen Lösung und berechnet daraus die gelöste Menge der Phosphorsäure. Da sich gewöhnlich in dem Superphosphate verschiedene Mengen von anderen löslichen Kalksalzen befinden, welche auf der Bildung des durch die Sättigung entstehenden basisch phosphorsauren Kalkes ($3\,CaO \} PO_5$) einen ungleichen Einfluss ausüben können, so ist es nothwendig einen Ueberschuss von Chlorcalcium vorher zuzusetzen. Auf diese Weise ist man im Stande, die sonst möglichen Schwankungen zu vermeiden und constante Resultate zu erzielen.

Eine Bedingung der Methode ist, dass noch stets in dem Superphosphate etwas basisch phosphorsaurer Kalk vorhanden ist, um die allenfalls nicht gebundene Schwefelsäure durch Kochen mit Wasser vollständig abstumpfen zu können.

Die zur Sättigung des sauren phosphorsauren Kalks bestimmte Natronlösung wird so eingerichtet, dass deren Verbrauch an CC. den Procentgehalt an saurem phosphorsaurem Kalk ($CaO, 2\,HO \} PO_5$) angibt. Ihre Darstellung basirt sich auf folgenden Vorgang:

$$\left.\begin{matrix} CaO \\ 2\,HO \end{matrix}\right\} PO_5 + 2\,CaCl + 2\,NaO = 3\,CaO \} PO_5 + 2\,NaCl + 2\,HO.$$

Man braucht somit auf 1 Aeq. $CaO, 2\,HO \} PO_5$ 2 Aeq. NaO. Zu der Ausführung der Analyse nimmt man circa ½ Pfund des zu untersuchenden Superphosphates und mischt dieses in einer Reibschale, um davon ein richtiges Durchschnittsmuster nehmen zu können. 50 Grm. dieser Mischung kocht man in einem Literkolben mit etwa ¼ Liter Wasser und verdünnt nach dem Erkalten auf 1 Liter. 50 CC. der klar abgesetzten oder filtrirten Lösung (entsprechend 2,5 Grm.) gibt man in eine Porzellanschale, erwärmt bis zum Kochen und setzt aus einer Bürette so lange von der obigen Natronlösung zu bis Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird, die Flüssigkeit also vollständig neutral geworden ist. Da 1 CC. Natronlösung 1 Proc. $CaO, 2\,HO \} PO_5$ entspricht, so erhält man ohne weitere Rechnung das gewünschte Resultat. Die Natronlauge muss bei Annahme obigen Verhältnisses in 100 CC. 1,3376 Grm. NaO enthalten.“

Diese Methode soll bei öfterer Wiederholung constante Resultate liefern, welche mit der Gewichtsanalyse ziemlich übereinstimmen.

Nach einer brieflichen Mittheilung des Herrn Dr. G. Kerner in Frankfurt a. M. an Herrn Geh. Hofrath Fresenius vom 11. Sept. 1864 hat derselbe bei Ausführung der letztgenannten Methode folgende Beobachtungen gemacht:

[illegible] die Superphosphatlösung mit einer Normal-Natron- [illegible] lässt man die Lösung zum Kochen erhitzt und dann [illegible] ferneres Erwärmen so viel zusetzt bis blaues [illegible] mehr roth wird, so stimmen solche Titrirungen [illegible] annähernd (d. h. bis zu 0,6 und 1 Proc.) mit [illegible] Kerner fand nun bei einer grösseren Anzahl [illegible] dass Alles darauf ankommt, welchen Punkt der Titri- [illegible] den neutralen ansieht. Von dem Verschwinden der [illegible] der Flüssigkeit auf Lackmus bis zum Eintritt einer [illegible] Reaction gebraucht man, je nachdem man kocht [illegible] abgekalteten Flüssigkeit weiter titrirt, für die Menge von [illegible] noch 1 bis 2 CC. weiter an Normalnatron — [illegible] richtiger die beginnende Alkalescenz der Flüssigkeit, [illegible] Niederschlag eine constante Zusammensetzung haben muss, [illegible] anzusehen, wenn auch die so erhaltenen Resultate falsch [illegible] der Niederschlag und selbst die Flüssigkeit neutral reagi- [illegible] und der erstere von Natron noch weiter umgesetzt wird, [illegible] an folgender eigenthümlichen Reaction. Bringt man näm- [illegible] mit Lackmus gefärbten Superphosphatlösung, welche mit [illegible] Natronlauge bis zum Eintritt der Bläuung des Niederschlags [illegible] ist, Chlorcalciumlösung, so färbt sich die Flüssigkeit wieder [illegible]. Der Grund hiervon ist nach Kerner: — die Phosphor- [illegible] findet nicht genug Kalk in der Lösung vor, um bei Zusatz von [illegible] als $3\,CaO\}PO_5$ niederzufallen und setzt sich dann der wahr- [illegible] vorherrschend aus $HO, 2\,CaO\}PO_5$ bestehende Niederschlag [illegible] Zusatz von Chlorcalcium in das basische Salz um, wobei Salzsäure [illegible] wird. Woher kommt es aber, dass man bei einer vor dem Titri- [illegible] mit Chlorcalcium versetzten Superphosphatlösung mehr als 2 Aeq. NaO verbraucht bis die Flüssigkeit anfängt auf Curcuma zu wirken, d. h. bis der Niederschlag eine constante Zusammensetzung hat? Kerner glaubt, dass der Theil der Phosphorsäure, welcher im freien Zustande in der Lösung enthalten ist, beim Titriren (bis beginnende Alkalescenz der Flüssigkeit beim Erhitzen eintritt) 3 Aeq. CaCl und daher auch 3 Aeq. NaO erfordert.

Kocht man die zu prüfende, mit Chlorcalcium versetzte Lösung vor dem Titriren auf und fügt dann Natronlauge bis zum erst eintretenden Blau hinzu ohne weiter zu erhitzen, so sind allerdings, wie schon bemerkt, die Resultate nicht so abweichend von der Gewichtsanalyse. Hierbei scheint die aus der freien Phosphorsäure entstandene neutrale und neutral reagirende Kalkverbindung [CaO, CaO, HO, PO_5]

von basisch phosphorsaurem Kalk ($3\,CaO, PO_5$) eingehüllt zu werden. Kerner hält hiernach diese Methode der Superphosphatprüfung für unrichtig, insbesondere deshalb, weil der Punkt des erst eintretenden Blau's ganz unsicher ist.

Von analytischen Belegen theilt Kerner folgende mit:

50 Grm. Superphosphat wurden unter Zusatz von gereinigter Thierkohle*) in Wasser gelöst und die Lösung auf 1000 CC. verdünnt.

a) 50 CC. der Lösung wurden mit Lackmustinctur versetzt und dann Natronlauge bis zum ersteintretenden Blau zufliessen lassen. Es wurden verbraucht in drei Versuchen 4,6; 4,45; 4,7 CC. Normalnatron. Der Zusatz von Chlorcalcium unterblieb hierbei.

b) Je 50 CC. der Flüssigkeit verbrauchten nach Zusatz von Chlorcalcium und Lackmustinctur

1)	6,9 CC. Normalnatron	
	6,8 » »	
2)	6,8 » »	entsprechend 9,72 Proc. PO_5.
	6,85 » »	
3)	6,78 » »	

Die Flüssigkeit wurde hierbei erhitzt und Natronlauge bis zum erst eintretenden Blau hinzugefügt.

c) Die Flüssigkeiten von Versuch b) 1, 2 und 3 wurden nach dem Eintreten der Blaufärbung nochmals erhitzt, und noch so lange mit Natronlauge versetzt bis auch Curcumapapier alkalische Reaction andeutete. Es wurden verbraucht:

1) 8,4 CC. Normalnatron,
2) 8,3 » »
3) 8,4 » »

Verfährt man also wie in Versuch b) angegeben worden ist, so findet man den Procentgehalt an Phosphorsäure zu 9,72. Gewichtsanalytische Bestimmungen, welche mit demselben Phosphate, welches Kerner zu seinen Versuchen gebrauchte, im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, gaben den Gehalt zu 9,22 Proc. an. Man erkennt hieraus, dass sich nach diesem Verfahren unter Umständen Resultate erzielen lassen, welche der Wahrheit ziemlich nahe kommen; trotzdem ist aber die Methode keineswegs empfehlenswerth. E. Erlenmeyer

*) Kerner setzt dem Superphosphate bei der Bereitung des Auszuges ganz wenig gut gereinigte Knochenkohle hinzu. Man erhält dadurch eine wasserhelle Flüssigkeit und eine Titrirung mit Lackmustinctur wird somit ermöglicht; weniger gut eignet sich die Anwendung von Lackmuspapier.

bemerkte früher *), dass diese Methode besonders gute Resultate liefert, wenn man blau titrirt und mit Salpetersäure oder Salzsäure wieder roth. Der allenfalls durch den Kohlensäuregehalt der Kali- oder Natronlauge mit niedergefallene Kalk wird dann wieder gelöst und kommt nicht als phosphorsaurer in Rechnung.

Jones meint, in der wässrigen Lösung des sog. Kalksuperphosphates befinde sich die Phosphorsäure als saurer phosphorsaurer Kalk und demnach bringt er zur Ausfällung auf 1 Aeq. desselben 2 Aeq. Ammon in Rechnung. Die Literatur über das sog. Kalksuperphosphat scheint der Verf. in der That nicht zu kennen; die Arbeiten von E. Erlenmeyer **) und R. Weber ***) z. B. sind ihm völlig unbekannt geblieben. Aus den Untersuchungen des ersteren hat sich ergeben, dass reiner saurer phosphorsaurer Kalk in Wasser eine Zersetzung erleidet, welche nach folgender Gleichung stattfindet:

$$8\left(\left.\begin{matrix}CaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}PO_5\right)=6\left(\left.\begin{matrix}CaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}PO_5\right)+\left.\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5+3\,HO\}PO_5.$$

Wenn man mit Wasser kocht, so findet eine noch tiefer gehende Zersetzung statt nach der folgenden Gleichung:

$$8\left(\left.\begin{matrix}CaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}PO_5\right)=4\left(\left.\begin{matrix}CaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}PO_5\right)+2\left(\left.\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5\right)+2\,(3\,HO\}PO_5).$$

Weber nimmt sogar an, dass die Phosphorsäure ganz im freien Zustande im Superphosphate enthalten ist.

Piccard †) kommt auf Grund einiger titrimetrischer Versuche zu der Ansicht, dass die früher von A. Crum gemachte Angabe: dreibasisch phosphorsaurer Kalk verlange zur Auflösung nur etwa 1,5 Aeq. Schwefelsäure — unrichtig ist; er kommt zu dem Schlusse, dass Schwefelsäure und Salzsäure sich gegen Knochenerde ganz gleich verhalten, dass nämlich von beiden 2 Aeq. zur Aufschliessung eines Aeq. Knochenerde erforderlich sind. 3 Grm. reiner Knochenerde wurden mit 20 CC. Normal-Schwefelsäure und Wasser in einem 150 CC. fassenden Kolben tüchtig geschüttelt. Nach 20 Stunden fanden sich in 50 CC. der filtrirten Lösung 0,0693 Grm. Schwefelsäure, 0,2079 Grm. Phosphorsäure und 0,1243 Grm. Kalk, was 0,1176 Grm. Gyps in

*) Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. Jahrg. III, p. 359.

**) N. Jahrb. f. Pharm. Bd. VII, p. 225.

***) Pogg. Annal. Bd. 109, p. 505; vergl. auch A. Crum, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 63, p. 394.

†) Schweiz. polyt. Zeitschr. Bd. XI, p. 156; siehe auch ebendas. p. 83 „Verwandtschaftserscheinungen bei phosphorsauren Salzen.“

500 CC. Flüssigkeit, d. h. 1 Theil Gyps in 425 Thln. Wasser, nämlich genau der normalen Löslichkeit des Gypses in Wasser entspricht.

„Die längst bekannte Erscheinung, sagt der Verf., dass die meisten Superphosphate des Handels weniger von der löslichen Phosphorsäure enthalten, als nach dem Schwefelsäuregehalte zu erwarten wäre, und welche einige Agricultur-Chemiker durch die Annahme einer unvollständigen Aufschliessung erklären, muss im Gegentheil in den meisten Fällen als eine weiter geschrittene Aufschliessung betrachtet werden, indem das saure Phosphat auf die noch unzersetzte Knochenerde, gerade wie Schwefelsäure weiter einzuwirken vermag. Thatsächlich enthält ein solches scheinbar schlechter gewordenes Product, in welchem der Gehalt an löslicher Phosphorsäure in Folge der erwähnten inneren Umsetzung abgenommen hat, wenn auf weniger wirklich lösliches doch mehr aufgeschlossenes Phosphat, als das ursprüngliche scheinbar bessere Product. Hieraus geht hervor, was beim ersten Blick als ein Paradoxon erscheinen mag, dass der Düngerwerth eines Superphosphates mit der Abnahme seines Gehaltes an löslicher Phosphorsäure zunimmt.“

Zur Prüfung der Methode von Jones habe ich Herrn Conrad Clemm ersucht, eine genauere Prüfung anzustellen. Dieselbe ist im hiesigen Laboratorium ausgeführt und lieferte die im Folgenden mitgetheilten Resultate.

Eine abgewogene Menge (= 3,2076 Grm.) feingepulverten Kalksuperphosphates wurde nach Zusatz von 1,649 Grm. feingeriebenem reinem Bleioxyd mit einer geringen Menge destillirten Wassers (circa 30 CC.) eine halbe Stunde lang heftig gekocht. Die Flüssigkeit wurde darauf stark verdünnt und der Ruhe überlassen. Nachdem sich dieselbe geklärt hatte, wurde decantirt, der Rückstand filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die abgegossene Lösung wurde sammt Filtrat und Waschwasser auf 250 CC. gebracht.

50 CC. dieser Lösung wurden nun mit Chlorcalciumlösung und 50 CC. einer Ammoniaklösung versetzt, von welcher 196,6 CC. genau 100 CC. Normalsalzsäure sättigten; darauf in einem geschlossenen Kolben stark geschüttelt und filtrirt. Der gallertartige, schleimige Niederschlag wurde ausgewaschen — eine Operation, welche durch die Beschaffenheit des Niederschlages sehr zeitraubend ist. Das Filtrat wurde mit 20 Tropfen einer mässig concentrirten Lackmustinctur vermischt, mit 22,06 CC. Normalsalzsäure angesäuert und dann durch Ammoniaklösung neutralisirt; es wurden verbraucht 1,64 CC. Der Neutralisationspunkt war bei dieser wie bei den folgenden Titrirungen

nur schwierig zu erkennen. Derselbe Versuch wurde noch zweimal mit der Abänderung wiederholt, dass man die ammoniakalische Lösung bei dem Abfiltriren von dem ausgeschiedenen basisch phosphorsauren Kalk direct in ein Becherglas laufen liess, welches 25 CC. der Normalsalzsäure enthielt; es geschah diess, um den Verlust an Ammoniak möglichst zu verringern. Die genannten drei Versuche lieferten folgende Resultate:

	Angewandte Menge Superphosphat.	Verbrauchte Ammoniaklösung.	Verbrauchte Salzsäure.	Corrig. Menge Ammoniaklösung.
1.	0,6415	51,64 CC.	22,06 CC.	8,27 CC.
2.	0,6415	56,20 »	25,00 »	7,05 »
3.	0,6415	56,85 »	25,00 »	7,70 »

Aus diesen Resultaten lässt sich nun der Gehalt an Phosphorsäure durch Rechnung auf dreierlei Art finden:

1. Man berechnet nach der von Jones oben angegebenen Gleichung, setzt also $2\,NH_3$ gleichwerthig mit PO_5.

2. Man berechnet nach der von Erlenmeyer für reines Kalksuperphosphat bei Anwesenheit von Wasser in der Kochhitze angegebenen Umsetzung. In diesem Falle sind 7 Aeq. NH_3 gleichwerthig mit 3 Aeq. PO_5.

3. Man berechnet nach der Annahme, dass nur freie Phosphorsäure sich in Lösung befindet. In diesem Falle wird die Umsetzung durch folgende Formel ausgedrückt:

$$3\,HO\}\,PO_5 + 3\,CaCl + 3\,NH_3 = 3\,CaO\}\,PO_5 + 3\,NH_4Cl.$$

Je nachdem man nun die eine oder die andere Art der Berechnung zu Grunde legt, erhält man von einander wesentlich verschiedene Gehaltsanzeigen an Phosphorsäure, wie aus der beistehenden kleinen Tabelle zu ersehen ist:

Versuche:	Berechnung nach: 1.	2.	3.	
Nr. 1.	23,27	19,76	15,51	Proc. Phosphorsäure.
» 2.	19,84	16,84	13,23	» »
» 3.	21,67	18,40	14,45	» »

Von demselben Superphosphate wurden 9,4784 Grm. mit kaltem Wasser ausgezogen und die Lösung auf $^1/_2$ Liter gebracht. 200 CC. derselben, entsprechend 3,7914 Grm. Superphosphat, wurden unter Zusatz von Soda und Salpeter zur Trockne verdampft, der Rückstand gelinde geglüht und dann in Wasser und Salzsäure gelöst. Die klare Flüssigkeit wurde mit Ammoniakflüssigkeit, darauf mit Essigsäure versetzt und mehrere Stunden der Ruhe überlassen. Das phosphorsaure

Eisenoxyd, welches sich abgeschieden hatte, betrug 0,002 Grm., entsprechend 0,025 Proc. Phosphorsäure.

100 CC. (entsprechend 1,5165 Grm. Superphosphat) der vom Eisenphosphat abfiltrirten und auf 1/4 Liter verdünnten Flüssigkeit, lieferten 0,8532 Grm. $2\,Ur_2O_3 \rbrace PO_5$ = 0,1699 Grm. = 11,2 Proc. Phosphorsäure. In einer anderen Portion derselben Lösung wurden auf maassanalytischem Wege unter Anwendung von Uranlösung 11,67 Proc. Phosphorsäure gefunden.

Die mitgetheilten Versuche führen somit zu dem Resultate, dass die alkalimetrische Methode der Superphosphatbestimmung durchaus falsche Resultate liefert. Wer sich einmal an die Titrirung der Phosphorsäure mittelst Uranlösung gewöhnt hat, wird diese Methode sehr angenehm und rasch zum Ziele führend finden; sie macht bis jetzt jedes andere Prüfungsverfahren für technische Zwecke überflüssig.

Bezüglich der von R. Warington jun. *) gemachten Zusammenstellung der verschiedenen Methoden zur Phosphorsäurebestimmung in den Düngerphosphaten, verweise ich auf die Originalmittheilung. Der Verf. empfiehlt hierzu auch das früher von ihm für Bodenanalysen in Vorschlag gebrachte Verfahren **).

W. Arnot ***) hat zur Bestimmung des phosphorsauren Kalks in Coprolithen Versuche angestellt, aus denen sich ergibt, dass bei dem Ausfällen der salzsauren Lösung mittelst Ammoniaks dreibasisch phosphorsaurer Kalk in dem gebildeten Salmiak in erheblicher Menge gelöst bleibt; letztere ist selbstverständlich von der Menge des gebildeten Salmiaks abhängig. Welche Fehler hierdurch entstehen können, geht z. B. aus folgendem Versuche des Verf.'s hervor. Bei einer Bestimmung, wozu 1/8 Unze Salzsäure verwandt wurde, erhielt man 57,08 Proc. Phosphate, während bei einer anderen, wozu 2 Unzen Salzsäure gebraucht, nur 46,66 Proc. gefunden wurden. Obwohl die Beobachtung des Verf.'s nicht neu ist, so verdient sie doch alle Beachtung.

Zur Analyse der Mineralwasser. 1. Bestimmung des Schwefels. F. M. Lyte †) untersuchte ein Mineralwasser, welches neben

*) Chem. News Bd. XII, p. 209.

**) Diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 147.

***) Chem. News Bd. XI, p. 49.

†) Ebendaselbst 1865, Nr. 317, p. 308.

Schwefelwasserstoff auch Eisenvitriol gelöst enthielt und konnte die Bestimmung des ersteren desshalb weder durch Silberlösung noch nach Dupasquier's Methode mit Jodlösung u. s. w. genau ausgeführt werden. Der Verfasser brachte daher frisch gefälltes schwefelsaures Bleioxyd, nachdem es durch kochendes Wasser gut ausgewaschen war, in kleinen Portionen zu dem Wasser bis der Niederschlag nicht mehr braunschwarz, sondern deutlich grau gefärbt erschien — ein Zeichen, — dass sämmtlicher Schwefelwasserstoff gebunden und das Bleisulfid auch noch Bleisulfat beigemengt enthielt. Das Gemenge wurde darauf mit heissem Wasser ausgewaschen und das Bleisulfat durch wiederholte Behandlung mit heisser essigsaurer Ammoniaklösung entfernt. Das rückständige Schwefelblei wurde mit Salpetersäure oxydirt und nach dem bekannten Verfahren als schwefelsaures Bleioxyd bestimmt.

2. Ueber die Prüfung auf Schwefelalkalien mittelst Nitroprussidnatriums in Mineralwassern hat A. Béchamp *) Beobachtungen mitgetheilt: Die von einigen Chemikern vertretene Ansicht, dass gewisse Schwefelwasser Schwefelcalcium und Schwefelmagnesium enthalten, entbehrt bei der bekanntlich leichten Zersetzbarkeit dieser Verbindungen augenscheinlich ihrer Begründung. Wie der Schwefelwasserstoff in solchen Wassern gebunden ist, lässt sich mit Nitroprussidnatriumlösung leicht feststellen. Eine verdünnte wässerige Lösung von Schwefelcalcium wird nämlich durch genanntes Reagens nicht gefärbt, da das Schwefelcalcium durch Wasser eine Zersetzung erlitten hat: $CaS + 2HO = CaO, HO + HS$. Fügt man jedoch etwas Alkali hinzu, so entsteht augenblickliche Färbung. Eine concentrirte Lösung von Schwefelcalcium, (welches durch Reduction von Calciumsulfat erhalten wurde), gibt mit Nitroprussidnatrium zusammengebracht sogleich eine intensive Färbung; eine blaue tritt immer ein, wenn man so lange Kohlensäure in die Lösung einleitet, bis sich ein Niederschlag zu bilden anfängt. Enthält daher ein Mineralwasser Bicarbonate, so kann es nach B. kein Schwefelcalcium enthalten, sondern nur freien Schwefelwasserstoff. Ein solches Wasser ist z. B. das aus dem Bezirke d'Alais in Frankreich nahe dem Dorfe des Fumades, welches 0,0415 Grm. Schwefelwasserstoff enthält. Fügt man diesem Wasser Nitroprussidnatrium hinzu, so erhält man nach kurzer Zeit eine blaue Färbung, welche durch die Einwirkung der Erdalkalicarbonate auftritt; denn gibt man kohlensauren Kalk oder — Magnesia in verdünntes

*) Compt. rend. T. 62, p. 1087 u. 1089.

Schwefelwasserstoffwasser, so erhält man nach Zusatz von Nitroprussidnatrium allmählich eine violette oder blaue Flüssigkeit.

3. In „der neuen Quelle" in Bad Ems hat V. Wartha*) Rubidium und Caesium nachgewiesen, wie diess früher schon von Fresenius**) in dem ganz ähnlichen Wasser der Felsenquelle Nr. 2 geschehen ist. Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass zur Trennung des Rubidiums und Caesiums von Kalium zweckmässig eine concentrirte heisse Ammoniakalaunlösung angewendet werde. Als die kaustisch gemachte Lösung der aus den Platindoppelsalzen dargestellten Chlorverbindungen der drei Metalle in eine solche Lösung eingetragen wurde, krystallisirte beim Erkalten sofort ein Gemenge von Rubidion- und Caesion-Alaun, das nach nochmaliger Krystallisation keine Spur von Kali mehr enthielt. Diese Alaune sind ganz besonders für spectralanalytische Untersuchungen zu empfehlen, sie geben ganz ausgezeichnete Spectren mit sehr glänzenden und nur langsam verschwindenden Linien. Es gelang dem Verf. aus 1 Liter concentrirter Lauge die erwähnten Alaune in völlig reinem Zustande darzustellen.

4. Bestimmung der Kohlensäure. Ueber die Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwassern hat Carius***) Mittheilungen gemacht, worüber Seite 321 berichtet wurde.

Analyse der Ackererden. Nach Al. Müller †) verfährt man bei der Analyse der Ackererden zweckmässig auf folgende Art.

Probenahme. Um für die Analyse der Ackerkrume wie für Untergrund, der durch Verwitterung unterliegenden Gesteins entstanden ist, eine wirkliche Mittelprobe zu erhalten, muss man grosse Sorgfalt anwenden. Bei sedimentären Ablagerungen (Fluthschutt) mit deutlicher Schichtung ist die Probenahme eine einfachere, da diese innerhalb der verschiedenen Schichten sehr homogen zu sein pflegen. Gegenstand der chemischen Untersuchung sollen nur feinerdige oder feinsandige Proben sein, deren kieselige Gemengtheile (also nicht Humustheilchen, Muschelschalen, und Stoffe organischen Ursprungs) durch ein Sieb von 0,2—0,3 Mm. weiten Oeffnungen getrieben werden können. Die gröberen Gemengtheile werden mineralogisch bestimmt, sie

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 99, p. 90.

**) Ebendaselbst Bd. 97, p. 1. Siehe auch: R. Fresenius' Analyse der Felsenquelle Nr. II in Bad Ems. Wiesbaden, C. W. Kreidel, 1866.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 137, p. 108.

†) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 98, p. 1—12.

haben weniger Interesse für die Ernährung der Pflanzen, als für die geognostische Beurtheilung des Bodens.

Bestimmung des Wassers und der verbrennlichen Substanz. Der Gewichtsverlust, welchen eine in trockener Wohnstube bis zur Gewichtsconstanz verwahrte Erdprobe bei 100—110° erleidet, wird als „hygroskopisches Wasser" berechnet; der darauf eintretende Glühverlust als „Hydratwasser" und „organische Substanz"; eine genaue Bestimmung dieser Körper ist, auch bei Berücksichtigung des Kohlensäuregehaltes, zur Zeit nicht möglich. Den Gehalt an Stickstoff bestimmt der Verf., indem er, je nach grösserem oder geringerem Humusgehalt, bis zu 10 Grm. Erde mit der gleichen oder halben Menge Alkalihydrat mischt und eingeschaltet zwischen Natronkalk in einem gewöhnlichen Verbrennungsrohr verbrennt. Das sich entwickelnde Ammoniak wird maassanalytisch bestimmt und durch die Beimengung von Alkalihydrat die Anwendung unbequem langer Röhren vermieden.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs in der verbrennlichen Substanz, die Bestimmung der Kohlensäure*), der Phosphorsäure, der Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure geschieht nach dem üblichen Verfahren.

Der Gehalt an Eisenoxydul und Eisenoxydhydrat (Ocker) lässt sich qualitativ und annähernd quantitativ durch Seignettesalzlösung bestimmen **). Eine gemischte Lösung von Ammoniakoxalat und -tartrat zu diesem Zweck anzuwenden, hält der Verf. nicht für angemessen, weil solche Lösungen beim Erhitzen leicht als verdünnte Säuren wirken und Thonerde aus leicht zersetzbaren Zeolithsilicaten ausziehen. Die Gegenwart des wasserfreien Eisenoxyds wird an der eigenthümlichen rothen Farbe („Röthel") erkannt. Dasselbe löst sich in Schwefel- und Salpetersäure noch nicht bei einer Temperatur, bei welcher die zeolithischen Eisenoxydsilicate der Bodenarten zersetzt werden, und kann darauf mit Salzsäure ausgezogen werden.

Um die zeolithischen Bestandtheile des Bodens zu bestimmen nimmt man ungefähr 5 Grm. einer frischen nicht geglühten Probe, übergiesst diese in einer Meissner Porzellanschale mit 30 — 40 CC. concentrirter Salzsäure, darauf mit etwa 5 CC. Salpetersäure und digerirt unter zeitweiligem Umrühren. Die breiige Masse wird dann zur Trockne eingedampft und im Warmluftofen bei wenig über 100° scharf aus-

*) Kleinere Mengen von Kohlensäure lassen sich nach der Methode bestimmen, welche der Verf. früher beschrieben hat. Siehe diese Zeitschrift Jahrg. I, p. 147.

**) Vergl. „Landwirthschaftl. Versuchsstationen" 4, p. 226 ff.

getrocknet, darauf mit Salzsäure befeuchtet, mit Wasser behandelt, filtrirt und bei kalkarmen Erden weiter wie unten angegeben verfahren.

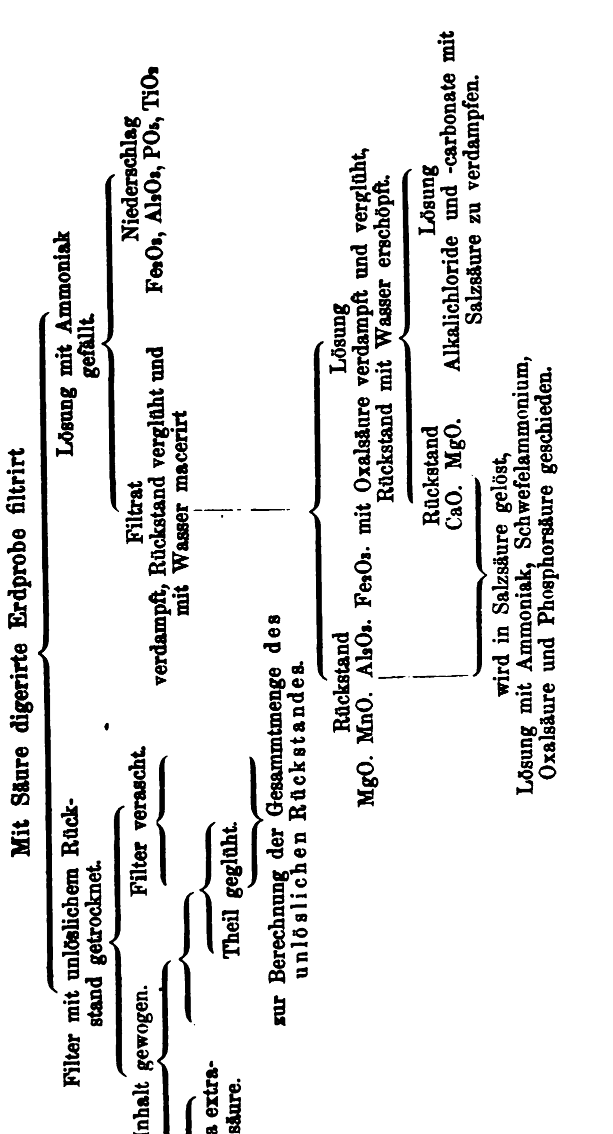
Ist die Erde reich an Humus, so verdampft man unter Zusatz von ziemlich viel Salpetersäure. Nach einer gehörigen Digestion ist die Erdprobe als an Zeolithen erschöpft zu betrachten. Geglühte Erdproben zeigen oft eine sehr verschiedene Löslichkeit in Säuren. Der Abdampfungsrückstand des Auszugs mit Salzsäure wird so lange mit Wasser behandelt, bis letzteres keine Salzsäurereaction liefert. In Lösung gehen vollständig die Alkalien, beinahe vollständig der Kalk, theilweise die Magnesia. Man versetzt mit Oxalsäure und verdampft in einer Platinschale ohne Kochen oder Aufrühren, digerirt den Rückstand mit wenig Wasser, lässt absitzen und prüft, ob ein erneuerter Zusatz von Oxalsäure Trübung verursacht. Geschieht diess nicht mehr, so verdampft man und glüht den Inhalt der Schale einige Zeit gelinde, um die Oxalate zu zerstören.

Bei der nun vorzunehmenden Maceration mit Wasser muss man eine deutliche alkalische Lösung erhalten zum Zeichen, dass die Oxalsäure die Chloride der Erdbasen vollständig und die der Alkalien wenigstens theilweise zersetzt hatte. Dagegen muss die mit Salzsäure übersättigte Alkalilösung einen Verdampfungsrückstand geben, der auch durch Glühen keine alkalische Reaction annimmt; die letztere würde andeuten, dass den Chloralkalien noch etwas Oxalat beigemischt war.

Beim Reinwaschen des Kalkes von den Alkalien bis zum Aufhören der Salzsäurereaction wird die Lösung etwas kalk- und magnesiahaltig. Man verdampft sie, nimmt den Rückstand in wenig (15 bis 20 CC.) Wasser auf, lässt absitzen und saugt (mittelst einer rückläufig wirkenden Spritzflasche) vorsichtig einen möglichst grossen Theil der Lösung ab. Aus den Gewichtsverhältnissen der Gesammtmenge des Theils berechnet man später den wahren Procentgehalt der Alkalien.

Ist die durch Behandlung mit Oxalsäure abgeschiedene Menge Erdbasis gering, so kann man ohne merklichen Fehler sogleich zur Sedimentation (ohne Filtration) schreiten. Die reinen Chloralkalien werden nach bekannten Methoden weiter analysirt. Die schwedischen Ackererden geben an Salzsäure in der Regel nur Spuren von Natron neben viel Kali ab. Zur qualitativen Prüfung (mittelst Betrachtung der Chloroplatinate in polarisirtem Licht) dienen einige Tropfen des beim Kalk verbleibenden nicht abgesogenen Theils der Alkalilösung.

Eine Zusammenstellung des Gangs der Analyse gibt folgendes Schema:


Mit Säure digerirte Erdprobe filtrirt
Filter mit unlöslichem Rückstand getrocknet.
Lösung mit Ammoniak gefällt.
Inhalt gewogen.
Filter verascht.
Theil mit Soda extrahirt: Kieselsäure.
Theil geglüht.
zur Berechnung der Gesammtmenge des unlöslichen Rückstandes.
Filtrat verdampft, Rückstand verglüht und mit Wasser macerirt
Niederschlag Fe_2O_3, Al_2O_3, PO_5, TiO_2
Rückstand MgO. MnO. Al_2O_3. Fe_2O_3.
Lösung
mit Oxalsäure verdampft und verglüht, Rückstand mit Wasser erschöpft.
Rückstand CaO. MgO.
Lösung Alkalichloride und -carbonate mit Salzsäure zu verdampfen.
wird in Salzsäure gelöst, Lösung mit Ammoniak, Schwefelammonium, Oxalsäure und Phosphorsäure geschieden.

Bei der Analyse kalkreicher Erden verkocht man die Filtrate von der Ammoniakfällung mit Zusatz von Königswasser, fällt soviel als möglich Kalk und Magnesia durch kohlensaures Ammoniak und behandelt das hiervon erhaltene Filtrat wie oben.

Nach dem hier vorgezeichneten Wege erhält man die Kieselsäure bis auf Spuren in dem unlöslichen (Sand-)Rückstand. Man kocht diesen, erst mit gewöhnlicher krystallisirter, dann mit kieselsäurefreier Soda (mit Benutzung eines Warmwasserbadtrichters) so oft aus, bis das Filtrat nicht mehr durch Salmiak getrübt wird. Die reine Soda wäscht man mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon (zur Verhütung des Trübfiltrirens) aus. Das Gewicht des extrahirten, geglühten Rückstandes im Vergleich mit dem des nicht extrahirten nur geglühten Theils, lässt den Gehalt der Erde an extrahirbarer Kieselsäure berechnen. Die Auskochung des geglühten Rückstandes mit Soda gibt meist zu niedrige Werthe, da ein Theil des Kieselsäurehydrats beim Glühen mit den vorhandenen Silicaten zusammensintert und unlöslich wird.

Der mit Soda erschöpfte Rückstand eignet sich vorzüglich zur Bestimmung des Quarzgehaltes*) oder des Gesammtgehaltes an Kieselsäure; er ist nicht zu empfehlen für die Bestimmung der basischen Bestandtheile, am wenigsten der Alkalien.

Die durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silicate bestehen hauptsächlich aus Kaolin, Feldspath und Glimmer. Sie werden theilweise durch gelindes Glühen mit Schwefelsäurehydrat oder saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen; doch zieht der Verf. vor, sie sämmtlich durch Flusssäure der Analyse zugänglich zu machen. Man erhält dadurch sämmtliche Basen als Sulfate, welche durch gelindes Glühen vom Ueberschuss der zur Austreibung der Flusssäure verwendeten Schwefelsäure zu befreien sind. Digestion mit Salzsäure bringt meist alles, bis auf wenige Zehntelprocente in Lösung. Man dampft zur Syrupconsistenz ein, verdünnt darauf mit Wasser, giesst auf einen mit Glasstab oder gewogenem Asbestpropf lose verstopften Trichter und wascht die rückständigen Gypskrystalle aus, bis sie nicht mehr sauer reagiren. Den Gyps wägt man nach dem vorhergehenden Glühen und behandelt das Filtrat nach dem beistehenden Schema:

---

*) Siehe p. 431.

Sulfatlösung wird mit Ammoniak gefällt

Fällung
Thonerde, Eisenoxyd, Titansäure

Filtrat
wird verdampft, Rückstand gelinde geglüht, mit Wasser gekocht und filtrirt

Rückstand
Gyps

Lösung
mit Barythydrat- und -formiat gefällt:

Fällung
$BaO, SO_3, Al_2O_3, MnO, MgO$

Lösung
wird verdampft, Rückstand gelinde geglüht, mit Wasser extrahirt:

Rückstand
$BaO, CO_2, CaO, CO_2, MgO$.

Lösung
Alkalicarbonat (und Hydrat)

vereinigt mit Salzsäure extrahirt, mit Schwefelsäure von Baryt befreit und successive mit Ammoniak, Schwefelammonium, Oxalsäure und Phosphorsäure gefällt.

Der Niederschlag, welcher durch Ammoniak beim Kochen erhalten wird, kann von der darin enthaltenen Schwefelsäure durch Glühen über dem Gasgebläse fast vollständig befreit werden. Besser ist es, den Niederschlag wieder in Salpetersäure zu lösen und zum zweiten Male mit Ammoniak zu fällen. Die vereinigten Filtrate werden verdampft und der Rückstand gelinde geglüht. Der jetzt bleibende Rest, welcher die Alkalien zum grössten Theile als saure Sulfate enthält, wird mit wenig mehr Wasser, als zur Lösung des denkbaren Maximums von Kalisulfat erfordert wird, aufgekocht, auf ein Filter gebracht und bis zur neutralen Reaction gewaschen. Der ungelöst gebliebene Gyps ist ziemlich rein, wenn die Glühhitze nicht zu stark war, enthält aber etwas Platin, wenn die eisenhaltigen Sulfate in einer Platinschale mit Salzsäure zur Lösung gebracht worden waren. *)

Das Filtrat wird mit möglichst wenig ameisensaurem Baryt unter Zusatz von soviel Barythydrat gefällt, dass deutlich alkalische Reaction eintritt, welche durch Magnesia-, höchstens Kalkhydrat, nicht aber durch Alkali oder Barythydrat bedingt ist. Wäre letzteres der Fall, so würde Thonerde in Lösung kommen. Das Filtrat von der Baryt-

*) Diese Beobachtung bestätigt die früher von Saintpierre und Béchamp gemachte Angabe, dass Eisenchlorid durch Platin reducirt wird. (Compt. rend. T. 54, p. 1077; vergl. auch diese Zeitschrift Jahrg. I, p. 482.) Bn.

fällung wird in einer Silber- oder Platinschale verdampft und gelinde geglüht. Statt des ameisensauren Baryts kann auch essigsaurer verwendet werden. In diesem Falle ist es rathsam, das Filtrat unter Zusatz von Oxalsäure zu verdampfen, um den Glührückstand möglichst frei von Kohle zu erhalten.

Der Glührückstand wird zur Abscheidung der Alkalien wie früher angegeben (pag. 445) behandelt — mit Sedimentation und Absaugung eines gewissen Theiles der Lösung. Einige Tropfen der beim Bodensatze verbliebenen Alkalilösung dienen zu qualitativen Reactionen auf Abwesenheit der Schwefelsäure, Anwesenheit von Kohlensäure und auf Natur der Alkalien.

Die aus den Glührückständen und der Barytfällung erhaltene salzsaure Lösung der Erdbasen versetzt man in der Wärme nach jedesmaliger Abklärung so lange mit Schwefelsäure, als diese durch augenblickliche Fällung die Gegenwart von Baryt noch anzeigt, filtrirt dann und scheidet die vorhandenen Basen nach den gewöhnlichen Methoden.

Ueber das spec. Gew. der Salpetersäure hat J. Kolb *) eine Tabelle mitgetheilt, welche nach den mit grösster Vorsicht ausgeführten Versuchen aufgestellt ist. Die Salpetersäure war chemisch rein und völlig frei von Untersalpetersäure. Die Dichten wurden bei den Temperaturen 0° und 15° bestimmt, und alle Wägungen auf den leeren Raum reducirt. Die Zusammensetzung der mit Wasser verdünnten Säureproben wurde dadurch ermittelt, dass man dieselben durch ein bekanntes Gewicht kohlensauren Kalks neutralisirte, und den Ueberschuss von Kalk bestimmte.

100 Thle. enthalten		Dichte		Contraction.
HO, NO_5	NO_5	bei 0°	bei 15°	
100,00	85,71	1,559	1,530	0,0000
99,84	85,57	1,559	1,530	0,0004
99,72	85,47	1,558	1,530	0,0010
99,52	85,30	1,557	1,529	0,0014
97,89	83,90	1,551	1,523	0,0065
97,00	83,14	1,548	1,520	0,0090
96,00	82,28	1,544	1,516	0,0120

*) Chem. Centralbl. 1866, p. 1022.

100 Thle. enthalten		Dichte		Contraction.
HO,NO₅	NO₅	bei 0°	bei 15°	
95,27	81,66	1,542	1,514	0,0142
94,00	80,57	1,537	1,509	0,0182
93,01	79,72	1,533	1,506	0,0208
92,00	78,85	1,529	1,503	0,0242
91,00	78,00	1,526	1,499	0,0272
90,00	77,15	1,522	1,495	0,0301
89,56	76,77	1,521	1,494	0,0315
88,00	75,43	1,514	1,488	0,0354
87,45	74,95	1,513	1,486	0,0369
86,17	73,86	1,507	1,482	0,0404
85,00	72,86	1,503	1,478	0,0433
84,00	72,00	1,499	1,474	0,0459
83,00	71,14	1,495	1,470	0,0485
82,00	70,28	1,492	1,467	0,0508
80,96	69,39	1,488	1,463	0,0531
80,00	68,57	1,484	1,460	0,0556
79,00	67,71	1,481	1,456	0,0580
77,66	66,56	1,476	1,451	0,0610
76,00	65,14	1,469	1,445	0,0643
75,00	64,28	1,465	1,442	0,0666
74,01	63,44	1,462	1,438	0,0688
73,00	62,57	1,457	1,435	0,0708
72,39	62,05	1,455	1,432	0,0722
71,24	61,06	1,450	1,429	0,0740
69,96 *)	60,00	1,444	1,423	0,0760
69,20	59,31	1,441	1,419	0,0771
68,00	58,29	1,435	1,414	0,0784
67,00	57,43	1,430	1,410	0,0796
66,00	56,57	1,425	1,405	0,0806
65,07	55,77	1,420	1,400	0,0818
64,00	54,85	1,415	1,395	0,0830
63,59	54,50	1,413	1,393	0,0833
62,00	53,14	1,404	1,386	0,0846
61,21	52,46	1,400	1,381	0,0850
60,00	51,43	1,393	1,374	0,0854
59,59	51,08	1,391	1,372	0,0855

*) Formel: (4HO + NO₅).

100 Thle. enthalten		Dichte		Contraction.
HO,NO5	NO5	bei 0°	bei 15°	
58,88	50,47	1,387	1,368	0,0861
58,00	49,71	1,382	1,363	0,0864
57,00	48,86	1,376	1,358	0,0868
56,10	48,08	1,371	1,353	0,0870
55,00	47,14	1,365	1,346	0,0874
54,00	46,29	1,359	1,341	0,0875
53,81 *)	46,12	1,358	1,339	0,0875
53,00	45,40	1,353	1,335	0,0875
52,33	44,85	1,349	1,331	0,0875
50,99	43,70	1,341	1,323	0,0872
49,97	42,83	1,334	1,317	0,0867
49,00	42,00	1,328	1,312	0,0862
48,00	41,14	1,321	1,304	0,0856
47,18	40,44	1,315	1,298	0,0850
46,64	39,97	1,312	1,295	0,0848
45,00	38,57	1,300	1,284	0,0835
43,53	37,31	1,291	1,274	0,0820
42,00	36,00	1,280	1,264	0,0808
41,00	35,14	1,274	1,257	0,0796
40,00	34,28	1,267	1,251	0,0786
39,00	33,43	1,260	1,244	0,0775
37,95	32,53	1,253	1,237	0,0762
36,00	30,86	1,240	1,225	0,0740
35,00	29,29	1,234	1,218	0,0729
33,86	29,02	1,226	1,211	0,0718
32,00	27,43	1,214	1,198	0,0692
31,00	26,57	1,207	1,192	0,0678
30,00	25,71	1,200	1,185	0,0664
29,00	24,85	1,194	1,179	0,0650
28,00	24,00	1,187	1,172	0,0635
27,00	23,14	1,180	1,166	0,0616
25,71	22,04	1,171	1,157	0,0593
23,00	19,71	1,153	1,138	0,0520
20,00	17,14	1,132	1,120	0,0483
17,47	14,97	1,115	1,105	0,0422
15,00	12,85	1,099	1,089	0,0336

*) Formel: (7 HO + NO_5).

100 Thle. enthalten		Dichte		Contraction.
HO, NO_5	NO_5	bei 0°	bei 15°	
13,00	11,14	1,085	1,077	0,0316
11,41	9,77	1,075	1,067	0,0296
7,22	6,62	1,050	1,045	0,0206
4,00	3,42	1,026	1,022	0,0112
2,00	1,71	1,013	1,010	0,0055
0,00	0,00	1,000	0,999	0,0000

Ueber das spec. Gew. der Essigsäure bei verschiedenem Wassergehalte ist von A. C. Oudemans *) eine umfassende Arbeit geliefert worden, worin derselbe die Resultate früherer Untersuchungen zusammenstellt, sowie die Bereitung des zu seinen Versuchen dienenden reinen Essigsäurehydrats, die Methode der Untersuchung und deren Resultate mittheilt. Aus der verdienstvollen Abhandlung sei hier das interessante Resultat angegeben, dass das Maximum der Densität der Gemenge von Essigsäure und Wasser in keinem Zusammenhange steht mit einem festen Aequivalenz-Verhältniss von $C_4H_4O_4$ und Wasser. — In Betreff der Methode, welche der Verf. zur spec. Gewichtsbestimmung anwandte, dem Verfahren zur Darstellung der reinen Essigsäure etc. etc. müssen wir auf die Originalarbeit verweisen.

Oudemans gibt ausserdem noch 41 Tabellen über die Densitäten der Mischungen von Essigsäurehydrat und Wasser, welche den Procentgehalt bei den Temperaturen 0° bis 40° C. enthalten. Wir theilen hiervon die für die Temperaturen 15° und 20° C. mit, welche für die am häufigsten vorkommenden Fälle ausreichend erscheinen.

*) „Das specifische Gewicht der Essigsäure und ihrer Gemische mit Wasser." Bonn 1866, Max Cohen und Sohn.

I. Gehalt an Essigsäurehydrat bei 15° C.

Proc.	Dens.	Diff.	Proc.	Dens.	Diff.	Proc.	Dens.	Diff.
0	0,9992	+15	34	1,0459	+11	68	1,0725	+ 4
1	1,0007	15	35	1,0470	11	69	1,0729	4
2	1,0022	15	36	1,0481	11	70	1,0733	4
3	1,0037	15	37	1,0492	10	71	1,0737	3
4	1,0052	15	38	1,0502	11	72	1,0740	2
5	1,0067	16	39	1,0513	10	73	1,0742	2
6	1,0083	15	40	1,0523	10	74	1,0744	2
7	1,0098	15	41	1,0533	10	75	1,0746	1
8	1,0113	14	42	1,0543	9	76	1,0747	1
9	1,0127	15	43	1,0552	10	77	1,0748	0
10	1,0142	15	44	1,0562	9	78	1,0748	0
11	1,0157	14	45	1,0571	9	79	1,0748	0
12	1,0171	14	46	1,0580	9	80	1,0748	— 1
13	1,0185	15	47	1,0589	9	81	1,0747	1
14	1,0200	14	48	1,0598	9	82	1,0746	2
15	1,0214	14	49	1,0607	8	83	1,0744	2
16	1,0228	14	50	1,0615	8	84	1,0742	3
17	1,0242	14	51	1,0623	8	85	1,0739	3
18	1,0256	14	52	1,0631	7	86	1,0736	5
19	1,0270	14	53	1,0638	8	87	1,0731	5
20	1,0284	14	54	1,0646	7	88	1,0726	6
21	1,0298	13	55	1,0653	7	89	1,0720	7
22	1,0311	13	56	1,0660	6	90	1,0713	8
23	1,0324	13	57	1,0666	7	91	1,0705	9
24	1,0337	13	58	1,0673	6	92	1,0696	10
25	1,0350	13	59	1,0679	6	93	1,0686	12
26	1,0363	12	60	1,0685	6	94	1,0674	14
27	1,0375	13	61	1,0691	6	95	1,0660	16
28	1,0388	12	62	1,0697	5	96	1,0644	19
29	1,0400	12	63	1,0702	5	97	1,0625	21
30	1,0412	12	64	1,0707	5	98	1,0604	24
31	1,0424	12	65	1,0712	5	99	1,0580	27
32	1,0436	11	66	1,0717	4	100	1,0553	
33	1,0447		67	1,0721				

II. Gehalt an Essigsäurehydrat bei 20° C.

Proc.	Dens.	Diff.	Proc.	Dens.	Diff.	Proc.	Dens.	Diff.
0	0,9983	+14	34	1,0426	+11	68	1,0679	+ 4
1	0,9997	15	35	1,0437	11	69	1,0683	3
2	1,0012	14	36	1,0448	10	70	1,0686	3
3	1,0026	15	37	1,0458	10	71	1,0689	2
4	1,0041	14	38	1,0468	10	72	1,0691	2
5	1,0055	14	39	1,0478	10	73	1,0693	2
6	1,0069	15	40	1,0488	10	74	1,0695	2
7	1,0084	14	41	1,0498	9	75	1,0697	2
8	1,0098	14	42	1,0507	9	76	1,0699	1
9	1,0112	14	43	1,0516	9	77	1,0700	0
10	1,0126	14	44	1,0525	9	78	1,0700	0
11	1,0140	14	45	1,0534	9	79	1,0700	— 1
12	1,0154	14	46	1,0543	8	80	1,0699	1
13	1,0168	13	47	1,0551	8	81	1,0698	2
14	1,0181	14	48	1,0559	8	82	1,0696	2
15	1,0195	13	49	1,0567	8	83	1,0694	3
16	1,0208	14	50	1,0575	8	84	1,0691	3
17	1,0222	13	51	1,0583	7	85	1,0688	4
18	1,0235	13	52	1,0590	7	86	1,0684	5
19	1,0248	13	53	1,0597	7	87	1,0679	5
20	1,0261	13	54	1,0604	7	88	1,0674	6
21	1,0274	13	55	1,0611	7	89	1,0668	8
22	1,0287	12	56	1,0618	6	90	1,0660	8
23	1,0299	13	57	1,0624	6	91	1,0652	9
24	1,0312	12	58	1,0630	6	92	1,0643	11
25	1,0324	12	59	1,0636	6	93	1,0632	12
26	1,0336	12	60	1,0642	6	94	1,0620	14
27	1,0348	12	61	1,0648	5	95	1,0606	17
28	1,0360	12	62	1,0653	5	96	1,0589	19
29	1,0372	11	63	1,0658	5	97	1,0570	21
30	1,0383	11	64	1,0663	4	98	1,0549	24
31	1,0394	11	65	1,0667	4	99	1,0525	28
32	1,0405	11	66	1,0671	4	100	1,0497	
33	1,0416		67	1,0675				

Bestimmung der Gerbsäure. An die vielen schon bekannten Methoden der Gerbsäurebestimmung hat sowohl Franz Schulze*) als auch R. Pribram**) noch ein neues Verfahren gereiht. Ersteres beruht auf der Messung der Menge einer titrirten Leimlösung, welche nöthig ist, die in dem Wasserauszuge einer bestimmten Quantität Lohrinde oder eines anderen gerbsäurehaltigen Materials enthaltene Gerbsäure gerade zu fällen. Mit einer einfachen Leimlösung ***) und dem nicht weiter präparirten Gerbsäureauszuge lässt sich diess nicht bewerkstelligen, da theils die Fällungen wegen der nothwendigen grösseren Verdünnung der Lösungen zu unvollständig sind, theils schon lange vor Beendigung der Reaction nicht mehr unterschieden werden kann, ob bei fernerem Zutröpfeln der Leimlösung der Niederschlag sich noch vermehrt. Diese Fehler können dadurch beseitigt werden, dass man zuvor sowohl die Leimlösung als auch den Gerbsäureauszug mit soviel Salmiak sättigt, als sie aufzulösen vermögen. Hierdurch bezweckt man, dass beim Vermischen beider Flüssigkeiten diese noch in sehr verdünntem Zustande einen Niederschlag geben, letzterer sich gut zusammenballt und rasch absetzt.

Die Titerflüssigkeit wird durch Auflösen von 10 Grm. reiner bei 105° C. getrockneter Galläpfel-Gerbsäure in concentrirter Salmiaklösung dargestellt und das Volumen der Flüssigkeit durch Zusatz reiner Salmiaklösung auf 1 Liter gebracht. In gleicher Weise bereitet man die Leimlösung, indem man 10 Grm. bei 105° getrockneten weissen Leims in concentrirter Salmiaklösung auflöst und dann durch weiteren Zusatz reiner Salmiaklösung auf 1000 CC. verdünnt. Von der Gerbsäurelösung bringt man nun 10 CC. in ein Becherglas, schüttet dazu etwa einen Theelöffel voll weissen Sandes oder Glaspulver †) und lässt nun unter Umrühren von der Leimlösung hinzufliessen, bis die Entstehung

*) Dingl. polyt. Journ. Bd. 182, p. 155 u. 158.

**) Wittstein's Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. Bd. XV, p. 520.

***) Zur Herstellung der Haltbarkeit der Leimlösung zur Gerbsäurebestimmung nach dem älteren Verfahren benutzt Aug. Vogel jun. einen Zusatz von Zinkvitriol. Seine Vorschrift zur Bereitung dieser zinkhaltigen Leimlösung findet sich im 2ten Hefte des 16ten Bandes vom neuen Repertorium für Pharmacie, p. 66, mitgetheilt.

†) Am besten empfiehlt sich nach dem Verf. der bekannte Braunkohlensand, nachdem er durch Abschlämmen der staubigen Beimischungen, sowie durch Auskochen mit Salzsäure und nachheriges Glühen gehörig gereinigt ist.

eines Niederschlages nicht mehr deutlich beobachtet werden kann. So lange noch keine genügende Menge Leimlösung vorhanden ist, senkt sich der Niederschlag nur langsam, und nach mehr als einer Minute ist die darüber stehende Flüssigkeit noch nicht klar; beim Eintröpfeln von Leimlösung tritt noch deutliche Fällung ein. Je näher man dem Sättigungspunkte kommt, um so beschleunigter zeigt sich beim ruhigen Stehen des Gemisches die Sedimentirung, bis letztere schon innerhalb weniger als einer halben Minute erfolgt, so dass nach diesem kurzen Zeitraume der zähflockig gewordene Niederschlag zu Boden gesunken und die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Die Titrirung ist nun beendigt und die verbrauchte Menge Leimlösung wird an der Burette abgelesen. Um nun die Gerbsäure in der Lohrinde z. B. quantitativ zu bestimmen, hat man letztere zunächst zu zerkleinern. Der Verf. bedient sich hierzu eines sogen. Hufraspels. 2 Grm. des Rindenpulvers werden mit etwa 20 CC. Wasser 10 Min. lang gekocht, auf ein kleines Filter gebracht und hier mit soviel kochendem Wasser nachgewaschen, dass die Gesammtmenge des Filtrates gegen 50 CC. beträgt. Mit dieser Flüssigkeit wird, nachdem sie kalt die zur Sättigung nöthige Menge von Salmiak aufgenommen hat, in der oben beschriebenen Weise verfahren. Würden z. B. 12 CC. der titrirten Leimlösung verbraucht, so entsprächen diese 0,120 Grm. Gerbsäure oder für 1 Grm. Rinde 60 Mgrm, d. i. 6 Proc. *).

Der Verf. fand nach dieser Methode z. B. in Fichtenlohe von 50—70 Jahre alten Bäumen 5 Proc., in gehackter Eichenlohe von 24—30 Jahre alten Bäumen 8,1 Proc., dessgleichen in 120—180 Jahre alten Bäumen 12,3 Proc. etc. Gerbsäure. In wiefern die Resultate dieser Methode der Gerbsäurebestimmung mit denen anderer Methoden übereinstimmen, hat der Verf. nicht mitgetheilt.

R. Príbram **) gebraucht zur Bestimmung der Gerbsäure Bleizuckerlösung, welche sämmtliche Gerbstoffe vollständig niederschlägt. Ausser diesen werden zwar noch viele Säuren gefällt, doch lässt sich dieses nachtheilige Verhalten bei der Eichenrinde z. B. leicht beseitigen. Nach den Untersuchungen von Eckert enthält diese Rinde ausser

---

*) Die Leimlösung, welche der Verf gebrauchte, war zufällig von der Beschaffenheit, dass sie fast genau einem gleichen Volumen Gerbsäurelösung entsprach.

**) a. a. O.

Gerbsäure noch Citronensäure, Pectinsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure, welche alle durch Bleizucker gefällt werden. Da aber zur Bestimmung der Gerbsäure immer nur wässerige Auszüge der Pflanzentheile benutzt werden, worin nach Eckert Pectinsäure und Oxalsäure nicht enthalten sind und die übrigen genannten Säuren nur in sehr geringen Mengen auftreten, so kommt deren nachtheiliger Einfluss nicht weiter in Betracht; dasselbe gilt auch von den Humussäurebestandtheilen.

Die quantitativen Versuche des Verf. erstrecken sich nun auf die Galläpfelgerbsäure, die Knoppern und die Eichenrinde; sie ergeben, dass sein Verfahren nur eine approximative Genauigkeit zulässt.

1 Grm. käufliche Galläpfelgerbsäure wurde zuerst einige Stunden lang einer Temperatur von 120° C. ausgesetzt um alles hygroskopische Wasser zu entfernen. Es hinterblieben 0,894 Grm. Diese löste man in 200 Grm. Wasser und mischte eine Auflösung von 2 Grm. Bleizucker in 100 Grm. Wasser auf einmal hinzu. Der gelbliche flockige Niederschlag sonderte sich bald gut ab und die überstehende Flüssigkeit wurde auf weiteren Zusatz von Bleizucker nicht mehr, durch Gerbsäure aber wiederum stark getrübt. Zur vollständigen Fällung jener 0,894 Grm. Gerbsäure waren also die angewandten 2 Grm. Bleizucker mehr als hinreichend. — Die Galläpfelgerbsäure hat die Formel $\text{Є}_{27}H_{22}\Theta_{17}$ (oder $C_{54}H_{19}O_{31} + 3\,HO$) und daher das Aeq. 618. Der krystallisirte Bleizucker hat das Aeq. 190; 0,894 Grm. Säure und 2 Grm. Bleizucker stehen ungefähr in dem stöchiometrischen Verhältnisse von 1 Aeq. : 7 Aeq., denn 0,894 : 0,200 = 618 : 1382 (7 . 190 = 1330). Der in diesem Verhältnisse von Säure und Bleizucker erzeugte Niederschlag konnte nicht so basisch sein, weil die darüberstehende Flüssigkeit noch viel freien Bleizucker enthielt.

Der Niederschlag wurde auf einem tarirten Filter gesammelt, so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis dasselbe keine saure Reaction mehr annahm, (in welchem Zeitpunkte es auch durch Schwefelsäure keine Trübung mehr erlitt) und zum Trocknen zunächst auf mehrfach zusammengelegtes Druckpapier gebracht. Bei diesem Trocknen ist eine Vorsichtsmaassregel nöthig. Das gerbsaure Bleioxyd hat nämlich, wie viele andere amorphe Niederschläge, die Eigenschaft, beim Trocknen zu harzartig spröden Massen zusammenzuschrumpfen, sich dann theilweise vom Papier abzulösen, zahlreiche Risse zu bekommen und dabei feine Splitterchen in die Luft zu entsenden. Wenn daher der Niederschlag in den dünnsten Lagen trocken zu werden anfängt, so muss

man das Filter zu einem Halbkreis zusammenlegen, die offnen Ränder umbiegen und nun erst dem weiteren Austrocknen überlassen. Der lufttrockne Niederschlag wurde darauf noch während einer Stunde auf 120—130° C. erhitzt und dann gewogen. Das Gewicht betrug 1,65 Grm. Die Bestimmung des Bleies geschah durch mässiges Glühen, Befeuchten mit Salpetersäure und darauffolgendes nochmaliges vorsichtiges Glühen. Es resultirten 0,82 Grm. Bleioxyd, entsprechend 0,83 Grm. Gerbsäure. Der Procentgehalt des käuflichen Präparates an wasserfreier Säure war somit 83. Das gefundene Verhältniss von Bleioxyd und Gerbsäure enthält etwas mehr Base als der Formel 5 PbO + $C_{54}H_{19}O_{31}$ entspricht.

Bei der Untersuchung gerbsäurehaltiger Pflanzentheile genügt es, davon 1 Grm. im gröblich gepulverten, lufttrocknen Zustande zu verwenden; ebenso genügt 1 Grm. Bleizucker zur Ausfällung.

Bezüglich der Knoppern als auch der Eichenrinde erinnert der Verf. daran, dass ihr Gerbstoff mit dem der Galläpfel nicht identisch ist, und daher die Abweichungen in der Zusammensetzung ihrer Bleiverbindungen von der unter ganz gleichen Bedingungen bereiteten Bleiverbindung der Galläpfelgerbsäure wahrscheinlich in der verschiedenen Constitution der Gerbsäure begründet sind. Will man also genaue Resultate haben, so darf man sich nicht damit begnügen, die Bleiniederschläge zu wägen und ihren Gerbsäuregehalt nach der Zusammensetzung der unter gleichen Bedingungen bereiteten Bleiverbindung der Galläpfelgerbsäure zu berechnen, sondern man muss stets noch den Bleioxydgehalt besonders ermitteln; das an dem bei 120 — 130° C. getrockneten Niederschlage dann Fehlende ist die Menge der Gerbsäure.

Statt den Niederschlag zu wägen, kann man ihn auch messen und verwandelt das Verfahren hierdurch in ein volumetrisches, welches dann empfehlenswerth sein wird, wenn es sich um eine rasche und nur beiläufige Prüfung handelt. Bei seiner Anwendung verfährt man folgendermassen:

1 Grm. der grob gepulverten Substanz wird mit 20 Grm. Wasser eine Stunde lang heiss digerirt, in ein etwa 200 CC. fassendes, je 1 bis 2 CC.-weise graduirtes Cylinderglas filtrirt, so lange nachgewaschen, bis die gesammte Flüssigkeit 100 CC. beträgt, dazu 50 CC. einer 1 Grm. Salz enthaltenden Bleizuckerlösung gemischt, das Glas 18 Stunden der Ruhe überlassen, der von dem Niederschlage nun eingenommene Raum abgelesen, und hiernach aus der folgenden Tabelle der Procentgehalt der Substanz an Gerbsäure ermittelt.

Tabelle

um aus dem Volum des erhaltenen Bleiniederschlages den Procentgehalt der Substanz an Gerbsäure sofort zu ersehen.

Niederschlag in CC.	Entsprechend Gerbsäure in Proc.	Niederschlag in CC.	Entsprechend Gerbsäure in Proc.	Niederschlag in CC.	Entsprechend Gerbsäure in Proc.
2	0,83	35	19,16	68	46,66
3	1,25	36	20,00	69	47,50
4	1,66	37	20,83	70	48,33
5	2,08	38	21,66	71	49,16
6	2,50	39	22,50	72	50,00
7	2,92	40	23,33	73	50,83
8	3,33	41	24,16	74	51,66
9	3,75	42	25,00	75	52,50
10	4,16	43	25,83	76	53,33
11	4,58	44	26,66	77	54,16
12	5,00	45	27,50	78	55,00
13	5,42	46	28,33	79	55,83
14	5,83	47	29,16	80	56,66
15	6,25	48	30,00	81	57,50
16	6,66	49	30,83	82	58,33
17	7,08	50	31,66	83	59,16
18	7,50	51	32,50	84	60,00
19	7,91	52	33,33	85	60,83
20	8,33	53	34,16	86	61,66
21	8,75	54	35,00	87	62,50
22	9,16	55	35,83	88	63,33
23	9,58	56	36,66	89	64,16
24	10,00	57	37,50	90	65,00
25	10,83	58	38,33	91	65,83
26	11,66	59	39,16	92	66,66
27	12,50	60	40,00	93	67,50
28	13,33	61	40,83	94	68,33
29	14,16	62	41,66	95	69,16
30	15,00	63	42,50	96	70,00
31	15,83	64	43,33	97	70,83
32	16,66	65	44,16	98	71,66
33	17,50	66	45,00	99	72,50
34	18,33	67	45,83	100	73,33

Prüfung der Pottasche auf einen Gehalt an Natron. Gräger*) löst zu dem Zweck 6,911 Grm. der Potasche zu 100 CC. in Wasser auf, lässt absitzen, sammelt das Ungelöste auf einem Filter und bestimmt dessen Gewicht nach dem Auswaschen und Glühen. 10 CC. des Filtrats, 0,6911 Grm. Potasche enthaltend, dienen zur Bestimmung des vorhandenen Alkalis. Hierauf werden 10 oder 20 CC. der Lösung mit Salpetersäure neutralisirt und der Chlorgehalt durch $^{1}/_{10}$ Silberlösung und etwas chromsaures Kali festgestellt. Den Gehalt an Schwefelsäure ermittelt man durch Fällen von 10 bis 20 CC. der Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbaryum-Normallösung. Die Flüssigkeit mit dem Niederschlage wird zum Kochen erhitzt und der Baryt in der heissen Lösung durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen. Hierauf wird filtrirt, der Niederschlag auf einem Filter ausgewaschen und dieses mit seinem Inhalte in dasselbe Fläschchen, worin man die Fällung vorgenommen hatte, zurückgebracht, und mit ebensoviel CC. Salpetersäure übergossen, als man Chlorbaryumlösung angewandt hatte. Man erwärmt etwas und misst nach dem Erkalten den Ueberschuss der Säure durch Normal-Ammoniaklösung. Die Anwendung gleicher Raumtheile Chlorbaryum und Salpetersäure vereinfacht sehr die Berechnung; man hat nämlich nur die verbrauchten CC. Ammoniak von denen des Chlorbaryums abzuziehen und erhält als Rest diejenige Menge, welche zur Bildung des schwefelsauren Baryts gedient hatte. Man berechnet unmittelbar das schwefelsaure Kali aus dem Chlorbaryum nach dem Verhältniss 87,11 : 122,0. Es ist diess die Methode der Schwefelsäurebestimmung von Carl Mohr **).

Sind die verbrauchten CC. Normalsäure, die Menge des unlöslöslichen Rückstandes, des Chlorkaliums und des schwefelsauren Kalis bekannt, so lässt sich hieraus bestimmen ob eine Potasche Natron enthalte oder nicht. Innerhalb weniger Stunden lassen sich 3—4 Potaschenanalysen nach dieser Methode ausführen.

Der Verf. erläutert die hierbei vorkommende Rechnung an einem Beispiele. In 6,91 Grm. Pottasche wurden gefunden:

0,0589 Grm.	Rückstand,
0,1827 »	Chlorkalium,
1,5550 »	schwefelsaures Kali.
1,7966 Grm.	

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97, p. 496. Vergl. auch: H. Grüneberg, diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 212.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 90, p. 165.

Das Gewicht der kohlensauren Alkalien betrug daher 6,9100—1,7966 = 5,1134. Wären diese nun reines kohlensaures Kali, so würden zu ihrer Neutralisation 74 CC. Normalsalpetersäure erforderlich gewesen sein. Da nun 79 CC. verbraucht wurden, so ergibt sich, dass die Pottasche Natron, resp. Soda enthielt.

Bezeichnet man mit x die Menge des kohlensauren Kalis, mit y die des — Natrons und enthalten 1 Thl. kohlensaures Kali 0,31833 und 1 Thl. kohlensaures Natron 0,4151 Thle. Kohlensäure, so ergeben sich die Gleichungen:

$0{,}31833\ x + 0{,}41510\ y = 1{,}738$ und $x + y = 5{,}1134$. Die Menge des kohlensauren Kalis ist hiernach 3,9734, und die des kohlensauren Natrons 1,14.

Die untersuchte Pottasche enthält in Procenten:

Kohlensaures Kali	57,56
« Natron	16,50
Schwefelsaures Kali	22,45
Chlorkalium	2,64
Unlöslichen Rückstand	0,85
	100,00.

Zur Umgehung dieser zwar einfachen, aber doch etwas umständlichen Rechnung hat der Verf. eine Tabelle mitgetheilt, woraus man die zur Neutralisation eines Gemenges von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron nöthige Menge Normal-Salpetersäure sofort ersieht.

$KO,CO_2 + NaO,CO_2$	CC. NO_5	$KO,CO_2 + NaO,CO_2$	CC. NO_5
1,00 Grm.	14,47	0,85 + 0,15	15,14
0,99 + 0,01	14,51	0,84 + 0,16	15,19
0,98 + 0,02	14,56	0,83 + 0,17	15,23
0,97 + 0,03	14,60	0,82 + 0,18	15,28
0,96 + 0,04	14,65	0,81 + 0,19	15,31
0,95 + 0,05	14,69	0,80 + 0,20	15,35
0,94 + 0,06	14,74	0,79 + 0,21	15,39
0,93 + 0,07	14,78	0,78 + 0,22	15,44
0,92 + 0,08	14,83	0,77 + 0,23	15,48
0,91 + 0,09	14,87	0,76 + 0,24	15,53
0,90 + 0,10	14,92	0,75 + 0,25	15,57
0,89 + 0,11	14,96	0,74 + 0,26	15,61
0,88 + 0,12	15,00	0,73 + 0,27	15,66
0,87 + 0,13	15,05	0,72 + 0,28	15,70
0,86 + 0,14	15,09	0,71 + 0,29	15,75

KO, CO_2	+	NaO, CO_2	CC. NO_5
0,70	+	0,30	15,79
0,69	+	0,31	15,83
0,68	+	0,32	15,88
0,67	+	0,33	15,92
0,66	+	0,34	15,97
0,65	+	0,35	16,01
0,64	+	0,36	16,05
0,63	+	0,37	16,10
0,62	+	0,38	16,14
0,61	+	0,39	16,19
0,60	+	0,40	16,23
0,59	+	0,41	16,27
0,58	+	0,42	16,32
0,57	+	0,43	16,36
0,56	+	0,44	16,41
0,55	+	0,45	16,45
0,54	+	0,46	16,49
0,53	+	0,47	16,54
0,52	+	0,48	16,58
0,51	+	0,49	16,63
0,50	+	0,50	16,67
0,49	+	0,51	16,71
0,48	+	0,52	16,76
0,47	+	0,53	16,80
0,46	+	0,54	16,85
0,45	+	0,55	16,89
0,44	+	0,56	16,93
0,43	+	0,57	16,98
0,42	+	0,58	17,02
0,41	+	0,59	17,07
0,40	+	0,60	17,11
0,39	+	0,61	17,15
0,38	+	0,62	17,20
0,37	+	0,63	17,24
0,36	+	0,64	17,28
0,35	+	0,65	17,33
0,34	+	0,66	17,37
0,33	+	0,67	17,41
0,32	+	0,68	17,46
0,31	+	0,69	17,50
0,30	+	0,70	17,55
0,29	+	0,71	17,59
0,28	+	0,72	17,63
0,27	+	0,73	17,67
0,26	+	0,74	17,71
0,25	+	0,75	17,76
0,24	+	0,76	17,80
0,23	+	0,77	17,84
0,22	+	0,78	17,89
0,21	+	0,79	17,93
0,20	+	0,80	17,97
0,19	+	0,81	18,02
0,18	+	0,82	18,06
0,17	+	0,83	18,10
0,16	+	0,84	18,15
0,15	+	0,85	18,19
0,14	+	0,86	18,23
0,13	+	0,87	18,27
0,12	+	0,88	18,32
0,11	+	0,89	18,36
0,10	+	0,90	18,40
0,09	+	0,91	18,45
0,08	+	0,92	18,49
0,07	+	0,93	18,53
0,06	+	0,94	18,58
0,05	+	0,95	18,62
0,04	+	0,96	18,66
0,03	+	0,97	18,71
0,02	+	0,98	18,75
0,01	+	0,99	18,80
0,00	+	1,00	18,84

Die Benutzung dieser Tabelle ergibt sich aus folgendem Beispiel: Nach der Analyse waren in 6,911 Grm. Pottasche 5,1134 Grm. kohlensaure Alkalien enthalten und hatten letztere 79 CC. Säure erfordert;

berechnet man nun nach der Proportion 5,1134 : 1,0 = 79 : x wieviel 1 Grm. erfordert haben würde und sucht die sich ergebende Zahl oder die ihr am nächsten kommende in der Tabelle auf, so erfährt man den Gehalt an kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron in Proc., sobald man die nebenstehenden Werthe mit 100 multiplicirt. x ist in unserem Falle 15,45; in der Tabelle steht als nächstkommende Zahl 15,44, welcher 22 Proc. NaO, CO_2 und 78 Proc. KO, CO_2 entsprechen. Nimmt man die nächststehende Zahl 15,48, welcher 23 Proc. NaO, CO_2 und 77 Proc. KO, CO_2 entsprechen, zu Hülfe, so findet man den Gehalt an kohlensaurem Natron zu 22,25 Proc., den an kohlensaurem Kali zu 77,75 Proc. Die in der untersuchten Pottasche enthaltenen kohlensauren Alkalien ergeben sich somit durch eine einfache Proportion.

Unterscheidung von Wolle und Baumwolle in Geweben und Garnen. Nach C. Liebermann*) verwendet man hierzu zweckmässig Rosanilinlösung, welche man nach A. W. Hofmann's Vorgang erhält, wenn man Fuchsinlösung mit Alkalilauge kocht. Für diesen speciellen Zweck löst man unter Kochen einige Gramme Fuchsin in einer Unze Wasser. Zu der kochenden Flüssigkeit wird tropfenweise Kalilauge (oder Natronlauge) gegeben bis erstere farblos erscheint und dann von dem sich bildenden flockigen Niederschlag abfiltrirt. Die erhaltene Lösung hält sich in einem verkorkten Fläschchen beliebig lange und braucht bei neuer Benutzung nur erwärmt zu werden (beim Erkalten scheiden sich Krystallflitter von Rosanilin ab), obwohl auch diess nicht unumgänglich nöthig ist.

Bei der Prüfung von Wolle und Baumwolle oder gemischtem Garn taucht man diess einige Secunden in die womöglich warme Rosanilinlösung, spült es mit kaltem Wasser gut ab und beobachtet nun, dass die Wolle roth gefärbt ist, die Baumwolle aber nicht die mindeste Färbung zeigt. Man kann nach dem Trocknen in einem gemischten Gewebe jeden einzelnen Faden bequem mit blossem Auge verfolgen und als Wolle oder Baumwolle erkennen; in gemischtem Garn, der sog. Vigogne, mit einem Fadenzähler z. B. jede einzelne der so feinen Woll- und Baumwollfasern von einander unterscheiden. Da man bis zur höchsten Intensität des Fuchsins ausfärben kann, so ist diese Methode nach dem Verf. auch noch für gefärbte Garne meist anwendbar. Seide verhält sich der Wolle, Leinen und andere vegetabilische Fasern

*) Dingl. polyt. Journ. Bd. 181, p. 133.

verhalten sich der Baumwolle gleich. Mit Fuchsinlösung, worauf Böttger*) eine Methode zur Erkennung einer Beimischung von Baumwolle in weissen leinenen Geweben gegründet hat, konnte der Verf. keine erfolgreichen Resultate erlangen, da sich im dichten Gemisch des Gewebes die Baumwollfaser stets zu gleicher Zeit mit der Wolle anfärbt.

Bestimmung des Quecksilbers in der Quecksilbersalbe (unguentum hydrargyri cin.). G. Pile**) führt diese Bestimmung wie A. Neidhart***) und O. Löw †) durch die Ermittelung des spec. Gewichts aus. Man bringt in ein 1000-Granfläschchen etwa 100 Gran der Salbe und schmilzt diese durch gelindes Erwärmen. Nach dem Erkalten wägt man den Piknometer, füllt ihn mit Wasser von 60° F. (15,50 C.) und wägt wiederum. Hat man auf diese Art das spec. Gewicht bestimmt, so ergibt sich das Verhältniss zwischen Fett und Quecksilber aus folgender Tabelle:

Spec. Gew.	Auf 10 Thle. Fett kommt Quecksilber:	Spec. Gew.	Auf 10 Thle. Fett kommt Quecksilber:
0,981	1	1,393	6
1,065	2	1,471	7
1,147	3	1,548	8
1,229	4	1,625	9
1,311	5	1,700	10

Nach diesen Angaben findet man den Quecksilbergehalt grösser wie nach der Tabelle von Löw. Letzterer gibt z. B. an, dass bei einem spec. Gewicht von 1,31 auf 2 Thle. Fett 0,838 Thle. Quecksilber kommen; nach des Verf. Tabelle bei Annahme der Zahl 1,311 würden auf dieselbe Menge Fett 1 Thl. Quecksilber kommen. Auf 10 Thle. Fett beim spec. Gewicht 1,31 der Salbe beträgt nach Löw

*) Diese Zeitschrift Jahrg. IV, p. 239.
**) Chem. News 1868, Nr. 340, p. 273.
***) N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 20, p. 208.
†) Diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 235.

die Quecksilbermenge 5. 0,838 = 4,19 Theile, beim spec. Gewicht 1,39 : 5,120 Theile u. s. w.

Bestimmung des Morphins im Opium. Die Methode von Guillermond*), welche nach den Versuchen von Roussille als sehr genau bezeichnet wird, leidet an dem Uebelstande, dass sie viel Zeit erfordert. Um rascher zum Ziele zu gelangen, schlägt Roussille**) folgendes modificirte Verfahren vor: 15 Grm. Opium werden mit 25 Grm. kochendem Wasser bis zur vollständigen Zertheilung behandelt, darauf 60 Grm. kochender Alkohol von 40° (Grade nach?) hinzugefügt und etwa eine Stunde damit digerirt. Die Flüssigkeit wird nun durch Leinwand filtrirt, der Rückstand zunächst nochmals mit 10 Grm. Wasser und 60 Grm. Alkohol wie vorher behandelt und endlich mit 50 Grm. kochendem absolutem Alkohol extrahirt. Die verschiedenen Filtrate werden vereinigt, nach dem Erkalten filtrirt, auf $^1/_3$ eingedampft und nach dem Erkalten wiederum filtrirt. Gibt man jetzt 10 Grm. Ammoniak (Ammoniakflüssigkeit, spec. Gew.?) hinzu und verdampft über Schwefelsäure, so erhält man nach Verlauf von drei Tagen Morphinkrystalle, die mit Aether und Wasser ausgewaschen und dann gewogen werden.

Nach diesem Verfahren erhielt der Verf. innerhalb drei Tagen bei sechs hintereinander ausgeführten Proben dieselben Resultate, wie nach dem ursprünglich Guillermond'schen Verfahren, welches mehr als fünf Tage beansprucht.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber die Darstellung des Hämins aus dem Blute und den qualitativen Nachweis minimaler Blutmengen. Um Häminkrystalle in grösseren Mengen zu erhalten, verfährt J. Gwosdew***) in folgender Weise: Getrocknetes und gepulvertes defibrinirtes Blut oder Blutkuchen wird mit $^1/_5$ seines Gewichts reinen kohlensauren Kalis fein

*) Siehe Seite 258.
**) Chem. News 1866, Nr. 357, p. 162.
***) Centralblatt für med. Wissenschaft. 1866, p. 772.

zerrieben, darauf mit 93- bis 94procentigem Alkohol bei 40 bis 45° C. digerirt, die erhaltene rothe Wittich'sche Hämatinlösung abfiltrirt und der Rückstand noch einmal in derselben Weise behandelt. Verdünnt man die Lösung jetzt auf mehr wie das doppelte Volum und versetzt mit Essigsäure, so fällt der Farbstoff in braunen Flocken nieder, die darauf, bei 100° C. getrocknet, mit $^1/_5$ Kochsalz und 20 bis 30 Theilen Eisessig verrieben und bei 60° C. digerirt werden, wobei sich der Farbstoff vollständig in Häminkrystalle (salzsaures Hämatin) verwandelt. — Diese Trennung des Farbstoffs vor der Behandlung mit Eisessig und Kochsalz ist auch für den Nachweis minimaler Blutmengen zu empfehlen. Man stellt sich aus dem Object, wie oben angegeben, eine Wittich'sche Lösung dar, fällt sie durch Neutralisation mit Essigsäure und behandelt den Niederschlag, wie sonst das Blut, auf dem Objectträger mit Eisessig. Auch wenn man die alkoholische Lösung, ohne sie vorher zu fällen, direct auf dem Objectträger eintrocknet und den Rückstand mit oder ohne Zusatz von Chlornatrium mit Eisessig erhitzt, erhält man die Krystalle. Im Spectralapparat untersucht zeigt die alkoholische Lösung den charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen den Linien C und D. — Alkohol von 93 Proc., der längere Zeit über kohlensaurem Kali gestanden hat, löst die Krystalle bei 40° C. zu einer granatrothen Flüssigkeit, die beim Neutralisiren mit Essigsäure wieder den amorphen Niederschlag und eingetrocknet und mit Eisessig erhitzt, wieder Häminkrystalle liefert. Die Farbstofflösung bläuet mit ozonisirtem Terpentinöl die Guajactinktur stark. Man kann diese nicht ganz sicher das Blut kennzeichnende Reaction als Vorprobe benutzen, um zu sehen ob es sich lohnt, in einem schwach gefärbten alkoholischen Extract die Darstellung der Häminkrystalle zu versuchen *). — Um in getrockneten Blutflecken die Blutzellen sichtbar zu machen, empfiehlt Gwosdew die Behandlung mit einem Gemisch von Aether und Amylalkohol, welches getrocknete Blutkörperchen nicht zerstört, sondern als rothe Körperchen hervortreten lässt, sobald man die Blutschollen zertheilt. Chloroform wirkt ähnlich.

Ueber das Vorkommen von Leucin und Tyrosin im normalen Körper. Radziejewsky **) hat hierüber eine grosse Reihe sehr werthvoller Untersuchungen nach folgender Methode angestellt: Den

*) Vergl. diese Zeitschrift, Bd. 2, p. 459.
**) Archiv f. pathol. Anat. Bd. 36, p. 1.

Thieren wurden die dampfend warmen Untersuchungsobjecte entnommen, unter Alkohol mit der Scheere zerschnitten und in das 3—4fache Volumen Spiritus hineingeschüttet. Nach 24 Stunden wurde die Reaction der Gewebe auf folgende Weise geprüft: Ein Tropfen des spirituosen Extracts wurde auf Lackmuspapier ausgebreitet und die Farbe des inneren Kreises als die entscheidende betrachtet; die schärfste Reaction war aber diese: Auf zwei Uhrgläsern wurden einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit ausgebreitet und von der Peripherie her mit der Pipette vorsichtig einige Tropfen der blauen Lackmustinktur dem einen, und der rothen dem anderen Glase hinzugefügt. Der an der Berührungsstelle entstehende Farbenwechsel bestimmte die Reaction. War diese festgestellt, so wurden die Gewebe mit dem Hackmesser zerhackt und mit obiger Quantität Alkohol zu einem sehr feinen Brei angerührt. Resistentere Gewebe, wie das der Lunge und der Muskeln, wurden mit Sand und dann erst mit Alkohol zerrieben. Der Brei wurde wieder 24 Stunden bei Seite gestellt, um die in Spiritus löslichen Stoffe auszuziehen, vor allem also Leucin und Tyrosin, die bei Anwesenheit anderer löslicher Stoffe, ebenfalls vom Alkohol aufgenommen werden. Die Masse wurde jetzt colirt, der Rückstand ausgepresst und die erhaltene Flüssigkeit filtrirt. Dieses Extract, dessen Reaction wieder geprüft ward, wurde unter Zusatz einer Spur Essigsäure, um die Albuminate vollkommener coaguliren zu lassen, auf dem Wasserbade eingedampft, bis es unter bräunlicher Färbung die Syrupconsistenz annahm. Das Abdampfen muss mit Vorsicht geleitet werden, denn nur aus einem schwach gefärbten Rückstande krystallisirten nach 24 Stunden das vorhandene Leucin und Tyrosin heraus, aus einem dunkel gefärbten niemals. Die Krystalle wurden durch Behandlung mit starkem heissem Alkohol, worin Tyrosin unlöslich ist, von einander geschieden, auf einem Filter gesammelt und durch Aether vom Fett gereinigt. Das aus der alkoholischen Lösung erhaltene Leucin war dann für die betreffenden Reactionen hinreichend rein; das Tyrosin wurde nochmals in heissem Wasser gelöst und nach dem Krystallisiren, zur Scheidung von anderen Stoffen, in kohlensaurem Ammon gelöst, aus dem es freiwillig herauskrystallisirte. Zeigte der syrupartige Rückstand jedoch auch unter dem Mikroskop keine Krystallisation, so wurde derselbe mit Wasser aufgenommen, mit Bleizuckerlösung gefällt, das Filtrat, wenn nöthig, mit Ammon gesättigt und mit Bleiessig behandelt. Das zweite mit Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Bleioxyd befreite Filtrat wurde eingedampft und auf Harnstoff, Leucin und Tyrosin untersucht. Der durch Bleiessig entstandene

Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingedampft. Es wurde hier gewöhnlich Harnsäure und Taurin, zuweilen jedoch auch Leucin gefunden. — Zur Erkennung des Leucins diente seine charakteristische Gestalt unter dem Mikroskop; (concentrische, scharf contourirte Kugeln, angefüllt mit feinen, radienartig angeordneten Nadeln), — seine Fähigkeit bei 170° C. zu sublimiren und der Geruch nach Valeronitril beim Erhitzen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Tyrosin machte sich kenntlich durch die feinen radiären Doppelgarbenbüschel und die Hoffmann'sche Reaction mit salpetersaurem Quecksilberoxyd. — Leucin wurde gefunden im Pancreas, in der Milz, den Lymphdrüsen, Speicheldrüsen, in der Schild- und Thymusdrüse, in der Leber, zweifelhaft in den Nieren; es fehlte in den Hoden, Lungen, Herz und anderen Muskeln, im Gehirn, Blut, Urin, Speichel und Galle. Tyrosin ist nirgends im normalen Körper nachzuweisen gewesen. Der Fundort für Leucin sind die Stätten des regsten Stoffwechsels, vor Allem die Drüsen.

Neue Anwendung der Spectralanalyse. Bence Jones*) versuchte die Anwendung der Spectralanalyse, um den Uebergang einzelner Körper vom Blute aus in die Gewebe des Körpers zu verfolgen und erhielt namentlich bei dem jetzt häufig in der Medicin angewandten Lithion bemerkenswerthe Resultate. Chlorlithium wurde an Meerschweinchen, deren einzelne Körpertheile keine Spur dieses Metalls erkennen liessen, in einer Gabe von ½ Gran pro Tag verfüttert. Nach 3 Tagen konnte das Lithion in jedem Theile des Körpers aufgefunden werden, selbst in den gefässlosen Geweben, wie in den Knorpeln, der Hornhaut, der Krystalllinse. Von zwei Meerschweinchen von derselben Grösse und demselben Alter erhielt das eine 3 Gran Chlorlithium und wurde 8 Stunden darauf getödtet. Das andere Thier erhielt kein Lithion. Ein äusserst kleines Stückchen der Linse, der zwanzigste Theil eines Stecknadelkopfes, vom ersten Thierchen liess im Spectrum das Lithion mit aller Schärfe entdecken und bewies dessen Anwesenheit sogar im Innern der Krystalllinse, während die ganze Linse des anderen Thieres auch nicht eine Spur dieses Metalls entdecken liess. Eine Herzkranke nahm 15 Gran citronensaures Lithion 36 Stunden und

*) Aus „The Chemist and Druggist" durch die Zeitschrift des österreichischen Apotheker-Vereins Bd. 4, p. 261.

ebensoviel noch einmal 6 Stunden vor ihrem Tode. Das Blut gab eine schwache Lithionreaction, ein Gelenkknorpel dagegen eine sehr deutliche. Ein anderer Kranker nahm 10 Gran kohlensaures Lithion $5\frac{1}{2}$ Stunden vor dem Tode. Die halbe Linse zeigte nur schwache, ein Gelenkknorpel dagegen sehr deutliche Lithionreaction.

Aehnliche Versuche stellte Lamy *) an. Verschiedene Thiere, Hunde, Enten und Hühner, wurden mit kleinen Mengen von schwefelsaurem Thallium vergiftet und in den meisten Fällen genügten linsengrosse Stücke von der Darmwand, den Muskeln, der Leber und den Knochen, um das Thallium im Spectralapparate sogleich an seiner glänzend grünen Linie zu erkennen.

Ueber Concremente im Schweinefleische. In Folge der mikroskopischen Fleischschau hat man im Schweinefleisch verschiedene Concremente gefunden, die bei der Untersuchung auf Trichinen möglicher Weise zu Täuschungen Veranlassung geben können. Fasst man die Beobachtungen derartiger, im Aeussern ähnlicher Concremente zusammen, so lassen sich ungefähr folgende Eintheilungen machen:

1. Kalkablagerungen, welche entweder aus phosphorsaurem oder aus kohlensaurem Kalk oder aus beiden zugleich bestehen. Hierher gehören die von Leuckart als untergegangene Trichinen erkannten Formen, welche die eigenthümliche Kapselgestalt der Trichinen mehr oder weniger deutlich erkennen lassen. Ferner diejenigen Ablagerungen, welche von Leuckart als verkalkte Finnenbälge, von Kühne als pathologische Neubildungen angesehen worden und zu denen auch die von Begemann **) beobachteten und untersuchten Concremente gehören. Letztere, die sich in reichlicher Menge in einem Stück Schweinefleisch befanden, bestanden aus kohlensaurem Kalk mit geringen Mengen von phosphorsaurem Kalk und erreichten zuweilen die Grösse eines Stecknadelkopfes.

2. Ablagerungen von Margarin und Stearin (vielleicht Tyrosin), welche nach Leuckart erst durch den Process des Pöckelns und Räucherns entstehen sollen. Aehnliche Ablagerungen sah Begemann auch in einem Stück Rindfleisch, welches eine auffallend rothe Färbung besass und als der beginnenden Fäulniss verdächtig verworfen worden war.

---

*) Compt. rend. T. 57, p. 442.

**) Archiv d. Pharm. Bd. 177, p. 205.

3. Die von Virchow *) beschriebenen Ablagerungen, die Kühne bei der chemischen Untersuchung aus Guanin bestehend fand, daher Virchow diese Krankheit der Schweine als Guaningicht bezeichnet.

Ueber die Entstehung der Myelinformen. Versetzt man nach Beneke **) reines Cholesterin mit Seifenwasser (30—45 Milligrm. gewöhnliche englische Seife in 3 CC. destillirtem Wasser gelöst), so entwickelt es in kurzer Zeit unter dem Mikroskop die schönsten Myelinformen. Man prüft zunächst das Cholesterin nach Zusatz eines Tropfens Wasser für sich unter dem Mikroskop. Das Seifenwasser erwärmt man zweckmässig vorher etwas und prüft es ebenfalls zunächst für sich. Sehr schön gelingt der Versuch, wenn ein mit der stärkeren Seifenlösung versetztes Präparat einige Stunden liegen bleibt und dann mit einem Tropfen Wasser benetzt wird. — Durch Zusatz einer Säure (verdünnter Essigsäure etc.) werden die Myelinformen sofort zerstört. In anderen Fällen können aber durch verdünnte Essigsäure dieselben Formen entwickelt werden. Es wurde z. B. ein alkoholisch-ätherischer Gehirnaüszug in Wasser aufgenommen, die emulsive Flüssigkeit mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Der so erhaltene Rückstand entwickelte mit verdünnter Essigsäure sehr schön die Myelinformen. Beneke glaubt aus Obigem der Ansicht Liebreich's ***) entgegen treten zu müssen, nach welcher die Quellungsphänomene mit dem Cholesterin nicht in unbedingtem Zusammenhange stehen. Irrthümlich ist jedenfalls Liebreich's Behauptung, dass sich überall dort, wo sich Myelinformen finden, das Protagon darstellen lassen wird.

Ref. †) gelangte in Betreff des Protagons zu denselben Resultaten wie Beneke; Myelinformen lassen sich mit grosser Leichtigkeit ohne Protagon herstellen, aber auch das Cholesterin ist dazu durchaus nicht immer nothwendig, wie die folgenden Versuche beweisen. Bringt man auf das Objectgläschen ein kleines Tröpfchen reine, oder auch schon gelb gewordene Oelsäure, bedeckt mit einem nicht zu kleinen Deckgläschen und lässt darauf von der Seite etwas Ammon zutreten, so zeigen sich sofort die wunderbarsten Formen, deren allmähliche Entwickelung zu den interessantesten mikroskopischen Erscheinungen

*) Dessen Archiv Bd. 35, p. 359.

**) Archiv f. wiss. Heilk. Bd 2, p. 379.

***) Diese Zeitschrift Bd. 4, p. 173.

†) Archiv f. path. Anatom. Bd. 36, p. 303.

gehört, die lange den Beobachter fesseln kann. Im polarisirten Lichte glänzen die Formen, sobald man ein Gypsblättchen zu Hülfe nimmt, in den prachtvollsten Farben. Ich habe mir die Oelsäure zu diesem Zwecke selbst aus krystallisirtem ölsaurem Baryt mit Salzsäure und Aether rein dargestellt, allein auch käufliche gibt dasselbe schöne Resultat. Wendet man statt Oelsäure ein an Oelsäure reiches Fett, Olivenöl, Mandelöl etc. an, so entstehen mit Ammon dieselben Formen, allein viel langsamer und kleiner. Im letzten Falle bedarf man eine 300fache Vergrösserung, während bei reiner Oelsäure eine 80fache vollständig genügt. — Das Myelin ist jedenfalls keine chemische Form, sondern ein physikalisches Phänomen, welches unzweifelhaft auf sehr mannigfaltige Weise hervorgerufen werden kann. (N.)

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

Untersuchung milchhaltiger Flüssigkeiten auf Metalle. Nach Elsner*) versetzt man milchhaltige Flüssigkeiten, Milch, Milchkaffee, Milchchocolade, die auf Metalle untersucht werden sollen, mit einigen Tropfen Essigsäure und erwärmt bis sich das Caseïncoagulum gut abgesetzt hat. Das Filtrat ist jetzt nur schwach gelblich gefärbt und kann, nach dem Verdünnen mit Wasser, sogleich mit den gewöhnlichen Reagentien auf Metalle untersucht werden. Die Niederschläge sollen mit den ihnen zukommenden Farben erscheinen. Hat man sogenannten schwarzen Kaffee zu untersuchen, so muss das braune Infusum zunächst entfärbt werden. Diess gelingt nach Elsner leicht und vollständig durch Zusatz von etwas Milch, Versetzen mit Essigsäure und Erwärmen, wodurch die über dem käseartigen Niederschlag stehende Flüssigkeit klar und zu den Reactionen geschickt wird. Dieses Verfahren ist nach Elsner bei weitem den in solchen Fällen gewöhnlich angewendeten, die Flüssigkeit durch Chlor oder Kochen mit Salpetersäure zu entfärben, vorzuziehen. Allein es genügt nicht nur die über dem Caseïncoagulum stehende Flüssigkeit zu untersuchen, es muss auch der Niederschlag auf einen Metallgehalt geprüft werden. Das ausgewaschene Coagulum wird zu diesem Zwecke mit reiner Salzsäure von 1,21 spec.

*) Polyt. Notizblatt 1866, p. 254.

Gewicht digerirt. Das meist bläulich violette Filtrat wird sodann verdünnt und mit den gewöhnlichen Reagentien untersucht. Man vermeide bei allen diesen Untersuchungen die Einwirkung der Salpetersäure oder des Königswassers. Elsner operirte mit salpetersaurem Silberoxyd, schwefelsaurem Zinkoxyd, Kupfervitriol, Bleizucker, Brechweinstein, Zinnchlorür und arseniger Säure. Die Methode war die oben beschriebene. Nur beim Silber färbte sich die klare Flüssigkeit sehr bald rosenroth, später bräunlich roth, ebenso färbte sich der anfangs weisse Niederschlag beim Silber mehr oder weniger braun; die Niederschläge bei den übrigen Metallen bleiben weiss. In dem von dem Caseïncoagulum erhaltenen Filtrat liessen sich sämmtliche Metalle mit Ausnahme des Silbers, welches als Chlorsilber zurückbleibt, leicht nachweisen. Ueberhaupt fand der Verfasser in allen Fällen, die arsenige Säure ausgenommen, sowohl in dem Filtrat als auch in dem Coagulum Metallgehalt. Was die arsenige Säure anlangt, so fand man ihr Vorhandensein durch die gewöhnlichen Reagentien deutlich in der von Käse abfiltrirten Flüssigkeit, aber in dem völlig ausgewaschenen Coagulum nicht; war sie also zu Anfang in dem Niederschlage, so kann sie durch Auswaschen entfernt werden.

Vergiftungen durch ätzende Säuren und deren chemische Ausmittelung. A. Buchner *) sucht durch fünf Fälle von Vergiftungen mit ätzenden Säuren, Salpetersäure und Schwefelsäure, den Beweis zu liefern, dass die chemische Nachweisung einer derartigen Vergiftung bei weitem nicht so leicht gelingt als man bisher geglaubt hat, und zwar aus dem Grunde, weil von den ätzenden Säuren in den Leichen der damit Getödteten entweder nur sehr wenig oder nichts mehr angetroffen wird. Die Ursache liegt wohl zunächst darin, dass von einer so schnell zerstörend wirkenden Flüssigkeit gewöhnlich nur wenig verschluckt und dass von dem Verschluckten, wie die äusseren Corrosionen zeigen, immer der grösste Theil sogleich wieder erbrochen wird, ja dass in Folge der eintretenden krampfhaften Contractionen des Schlundes das Schlingen so gehindert ist, dass sehr häufig von dem Gifte kaum etwas in den Magen gelangt. Dann tritt der Tod immer erst einige Stunden, ja manchmal sogar erst einige Tage nach der Vergiftung ein, und während dieser Zeit wird dem Vergifteten meistens so viel Wasser oder andere einhüllende Flüssigkeit gereicht, dass dadurch die ätzende

*) Neues Repert. f. Pharm. Bd. 15, p. 241.

Säure, abgesehen von anderen (chemischen) Veränderungen, die sie bei ihrer Einwirkung auf die Gewebe erleiden kann (bei der Salpetersäure z. B. Bildung von Xanthoproteïnsäure. N.), jedenfalls bedeutend verdünnt wird. Verdünnte Säuren aber werden schnell resorbirt und eben so schnell, mehr oder minder verändert, mit dem Harn aus dem Körper entleert. Die Ausscheidung des Giftes auf diese Weise kann bis zum Eintritt des Todes eine so vollständige sein, dass Buchner sie als die Hauptursache betrachtet, wesshalb man in den Eingeweiden der mit einer corrosiven Säure Vergifteten gewöhnlich nichts mehr vom Gifte aufzufinden vermag.

Corrosive Säuren sollen in Bayern häufig zur Abtreibung der Leibesfrucht versucht werden, so beschreibt Buchner einen Fall, wo zu diesem Zwecke Salpetersäure getrunken worden war und ausserdem eine zu gleichem Zwecke bestimmte Flüssigkeit, die 6 $^1/_4$ Proc. Schwefelsäurehydrat enthielt.

Ueber die Entdeckung der Phosphors in gerichtlichen Fällen. W. Herapath *) will sich durch eine Reihe von Versuchen überzeugt haben, dass phosphorsaure Salze durch Zink und Schwefelsäure reducirt werden, dass das dabei entweichende Gas Phosphorwasserstoff enthalte und mithin die Dusart'sche Reaction auf Phosphor, die Grünfärbung der Wasserstoffflamme, in gerichtlichen Fällen gänzlich unbrauchbar sei. Herapath experimentirte zunächst mit reiner gut gebrannter Knochenerde, die mit verdünnter Salzsäure und Zink in einer tubulirten Retorte behandelt wurde. Als das entweichende Gas durch eine ammoniakalische Silberlösung geleitet wurde, trübte sich diese nach wenigen Minuten und bald schied sich ein schwarzes Pulver aus, in welchem Herapath, nach der Behandlung mit Salpetersäure, Silber und Phosphorsäure nachweisen konnte. Derselbe Versuch wurde mit löslichen phosphorsauren Verbindungen, Phosphorsäurehydrat, phosphorsaurem Natron, phosphorsaurem Natron-Ammon, sowie mit klein zerschnittenen Schafsdärmen vorgenommen und jedesmal ein Silberniederschlag erhalten, in welchem deutlich Phosphor nachgewiesen werden konnte. Diese Resultate sind im höchsten Grade befremdend. Herapath gibt nicht an, dass er zuvor sein Zink auf einen etwaigen Phosphorgehalt geprüft habe. Phosphorhaltiges Zink aber, welches, mit Schwefelsäure behandelt, eine deutliche unzweifelhafte Grünfärbung der Wasserstoff-

*) Pharm. Journ. and Trans. 1865. VII. 57.

flamme bewirkt, ist im Handel nicht allzu selten. Schon Blondlot*), welcher die Dusart'sche Reaction einer genauen Prüfung unterwarf, macht darauf aufmerksam und auch Fresenius und ich**) haben bei unserer Arbeit „Ueber die Ausmittelung des Phosphors in gerichtlichen Fällen" häufig ein Zink zu beobachten Gelegenheit gehabt, welches für die Dusart'sche Reaction absolut unbrauchbar war. Wir haben damals ein faules menschliches Eingeweide zum Nachweis etwa vorhandener phosphoriger Säure tagelang mit chemisch reinem Zink und Schwefelsäure behandelt und das entweichende Gas durch Silberlösung geleitet, allein der reichlich gebildete schwarze Niederschlag gab in einem zweiten Apparat mit approbirtem Zink und Schwefelsäure behandelt, nicht die leiseste Phosphorreaction. Ich werde, sobald es meine Zeit erlaubt, die Herapath'schen Versuche wiederholen, bis dahin möge man getrost die von Fresenius und mir***) empfohlene Abscheidung des etwa vorhandenen unoxydirten Phosphors befolgen, bei welcher ein Irrthum nicht möglich ist und die Dusart'sche Reaction Vorzügliches leistet. Schliesslich muss ich auch noch bemerken, dass uns häufig gewöhnliches oder nur oberflächlich ausgezogenes Filtrirpapier ganz unzweideutige Phosphorsäurereactionen mit saurer Molybdänsäurelösung gab †).

Nachweisung des Strychnins. Das Verfahren von v. Uslar und Erdmann zur Abscheidung des Strychnins etc. aus organischen Massen ist nach Dragendorff ††) zweckmässig dahin abzuändern, dass nach Ausscheidung des Alkaloïds durch Ammon statt Amylalhohol Benzin angewendet wird, im Uebrigen aber zur Reindarstellung des Alkaloids ganz so verfahren wird wie bei Anwendung des Amylalkohols. Bei 40 bis 50° C. wurden die Operationen stets beschleunigt. Das Benzin, welches lange nicht so nachtheilig auf die Athmungsorgane einwirkt wie der Amylalkohol, ist auch in seiner lösenden Eigenschaft, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, vorzuziehen:

Bei 15° C. lösen

100	Th.	reiner Aether	0,080	Th.	reines	krystallisirtes	Strychnin.
100	„	„ Amylalkohol	0,550	„	„	„	„
100	„	reines Benzin	0,607	„	„	„	„

*) Diese Zeitschrift Bd. 1, p. 129.
**) Ebendaselbst p. 340 Anmerkung.
***) a. a. O. p. 344.
†) a. a. O. p. 338.
††) Pharm. Zeitschr. f. Russland Bd. 5, p. 77.

Amorphes frisch gefälltes Strychnin ist aber entschieden in allen drei Mitteln leichter löslich. Auch zur quantitativen Bestimmung leistet die Anwendung des Benzins treffliche Dienste. So ergaben sich 0,397 Gran durch Behandlung mit Benzin aus wässrigen Lösungen von zuvor abgewogenen 0,4 Gran Strychnin. Auch in einem Falle, wo Magnesia usta statt Ammon zur Neutralisation diente, resultirten 0,4291 Gran Strychnin aus 0,431 Gran in Arbeit genommenem. — Das Benzin muss möglichst rein, besonders frei von Kohlenwasserstoffen mit höherem Siedepunkte sein. Das tauglichste Benzin, das den Siedepunkt + 81° C. hat und schon bei einigen Graden unter 0 gefriert, ist das aus dem Steinkohlentheer bereitete, es darf durchaus nicht den penetranten Geruch des aus dem Erdöl durch Destillation gewonnenen Präparats, wie es häufig jetzt im Handel vorkommt, haben. Nach dem Verdunsten darf es keinen Rückstand lassen und schliesslich muss es eine bedeutende Menge Asphalt auflösen können. — Ausser der bekannten Reaction auf Strychnin mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali etc. bezeichnet Dragendorff noch folgende Reactionen: Jodkalium und Quecksilberjodid, welche zu der von Alkohol, Essigsäure und Ammon freien Lösung des schwefelsauren Strychnins gesetzt, einen gelben amorphen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag geben, ferner Eichengerbsäure, welche einen amorphen weissen, Platinchlorid und Goldchlorid, welche einen gräulichen, und Chlorwasser, welches einen weissen Niederschlag gibt.

Die Anwesenheit von Brucin ist auf die Reaction des Strychnins von Einfluss und kann dieselbe sogar unter gewissen Umständen undeutlich machen. Sind beide Alkaloïde vorhanden, in dem Maasse, wie sie in den bezüglichen Rohwaaren vorkommen, so ertheilt die Gegenwart des Brucins bei angegebenem Reactionsverfahren der blauvioletten Färbung nur einen röthlichen Schein. Für die gerichtliche Chemie ist auch die Miterkennung des etwa vorhandenen Brucins von Wichtigkeit und dürfte folgendes Verfahren sehr zu empfehlen sein. Der Rückstand auf dem Uhrgläschen wird in 1—2 CC. Wasser, dem 1 Tropfen Salpetersäure zugesetzt ist, gelöst und dieser Lösung in einem Proberöhrchen Schwefelsäure mit der Vorsicht zugefügt, dass letztere unterhalb der ersteren bleibt. Bei Gegenwart von Brucin ist unbeschadet etwa vorhandenen Strychnins eine prächtig rothe Färbung der Zwischenfläche wahrzunehmen, die allmählich in eine gelbe übergeht und durch Zinnchlorür in blauviolett verwandelt wird. Chlorwasser bringt in einer Brucinlösung eine rothe, allmählich verschwindende, beim Erwärmen wieder erscheinende Färbung hervor. Brucin, welches

von Benzin leichter aufgenommen wird als das Strychnin und durch seine Gegenwart auch vortheilhaft auf die Löslichkeit des letzteren einwirkt, wird von diesem getrennt, indem man die Lösung beider in Schwefelsäure mit Ammon übersättigt. Beim Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks an der Luft scheidet sich fast reines Strychnin aus.

Soll nun ausgemittelt werden, ob namentlich Brechnüsse zur Vergiftung gedient haben, so muss für diesen Fall das Mikroskop entscheiden. Bei 100facher Vergrösserung findet man alsdann in den zu prüfenden Massen die charakteristischen Härchen, die den Samen bedecken. Diese Haare sind einzellig, am Grunde aufgeblasen und belegt mit einer netzartigen Schicht, durch welche, einer Schraube ähnliche nach oben sich erhebende Risse gehen. Oben verengen sie sich mit einem Male und verwandeln sich in unter schiefem Winkel umgebogene, lange, walzenförmige und abgestumpfte Röhrchen, die wenigstens 12mal länger sind als die bauchigen Grundlagen, welche senkrecht auf der Umhüllung der Samen ausgebreitet sind. Die oben erwähnten Risse gehen vom Grunde aus auf das Härchen selbst über und setzen sich so lange fort, dass sie, meistens zu 10, der Länge nach einander parallele Bärtchen bilden, die entweder gerade oder etwas schraubenförmig gerichtet sind. Die Bärtchen, ziemlich fest im Durchschnitt, stellen Seiten vor, die je zu vieren stumpf und unter sich mit einer feinen Umhüllung verbunden sind, aber bei der Behandlung mit ätzenden Laugen frei werden.

Schliesslich erwähnt Dragendorff noch die Reactionsempfindlichkeit des Strychnins bei Gegenwart von Morphin oder Santonin und zwar desshalb, weil ersteres als Gegengift zuweilen angewendet wird, letzteres aber in Folge mehrerer, in letzterer Zeit dadurch vorgekommenen Vergiftungen, stets auf eine Beimischung von Strychnin geprüft werden muss. Morphin soll nach Rose's Versuchen die Reaction des Strychnins ein wenig verdecken, so zwar, dass, wenn sich noch eine empfindliche Reaction bei 0,00006 Gran reinem Strychnin zeigt, ein Gemisch aus gleichen Theilen Morphin und Strychnin, letzteres noch bei 0,00002 Gran und ein Gemisch aus 20 Th. Morphin und 1 Th. Strychnin, letzteres noch bei 0,0002 Gran erkennen lässt. Bei solchen Gemischen lässt sich ausser Benzin auch das Chloroform zur Abscheidung anwenden, welches Strychnin und Brucin nach den Versuchen von Dragendorff und Rodgers *) bei weitem mehr löst als das Mor-

*) Journ. de Chimie médicale 1866, p. 371.

phin. Das Santonin besitzt jedoch nach Dragendorff's Versuchen keinen Einfluss auf die Empfindlichkeit der Strychninreaction und lässt sich von diesem durch verdünnte Schwefelsäure, die das Santonin nicht löst, trennen.

Zur mikroskopischen Diagnose der Samenflecken. Zur Feststellung, ob verdächtige Flecken von Sperma herrühren oder nicht, kann bekanntlich nur das Mikroskop ein entscheidendes Resultat geben und dieses auch nur dann, wenn es gelingt, vollkommen erhaltene Samenfäden mit Kopf und Schwanz im natürlichen Zusammenhange zu entdecken. Häufig ist jedoch dieses bei alten Flecken, wenn man dieselben nach Koblank's Methode mit destillirtem Wasser aufweicht und die ausgedrückten Tropfen mit dem Mikroskop untersucht, nicht der Fall. Man sieht nicht selten eine grosse Anzahl von rundlichen und elliptischen Körperchen, die ganz das Aussehen der Köpfe von Samenfäden haben, mitunter auch wohl einzelne getrennte sehr feine Fäden, die man leicht für die Schwanzenden halten kann, allein beide Gebilde im Zusammenhang zu finden und dadurch zur Gewissheit zu gelangen, kostet nicht selten viel Zeit und Geduld. Pincus *) hat nun gefunden, dass dieser Umstand nicht allein einer, durch die Eintrocknung bewirkten mechanischen Destruction der Samenfäden zuzuschreiben ist, wodurch beim Wiederaufweichen die Schwanzenden entweder leichter verloren gehen oder schneller chemisch zerfallen, sondern, dass noch viele der scheinbar spoliirten Körper ihre Fäden besitzen und wo diess der Fall ist, letztere auch leicht sichtbar gemacht werden können. Pincus fand nämlich bei einer gerichtlichen Untersuchung eine grosse Anzahl Köpfe und nur nach stundenlangem Suchen an zweien derselben Andeutungen von fadenförmigen Fortsetzungen, allein als nach einigen Tagen das Objectglas, auf welchem das Deckgläschen fest aufgetrocknet war, zum zweiten Mal untersucht wurde, fanden sich jetzt eine Menge der deutlichsten Samenzellen mit Kopf- und Schwanzenden im Zusammenhange. Bei Wiederholung des Versuchs ergab sich ganz dasselbe Resultat; zuerst sah man die Körper ohne die fadenförmigen Fortsätze, nach 2 Tagen konnte der Ungeübteste die vollständigen Samenzellen erkennen und die sehr scharf und dunkel gezeichneten langen Fäden bis in ihre feinsten Ausläufe verfolgen. — Es scheint demnach, dass die fadenförmigen Fortsätze der Samenzellen, die ihrer

*) Vierteljahrsschrift f. gerichtliche u. öffentliche Medicin. Neue Folge. Bd. 5. p. 347.

Feinheit, ihrer Durchsichtigkeit und ihrer Refractionsverhältnisse wegen selbst im frischen Zustande sich nicht besonders scharf unter dem Mikroskop markiren, beim Eintrocknen unter gewöhnlichen Verhältnissen in freier Luft bis zur völligen Unwahrnehmbarkeit zusammenschrumpfen, und dass sie nur langsam und schwer sich wieder mit Wasser imbibiren und aufquellen, wobei dann wieder ihre Refractionsverhältnisse für Licht stärker entgegentreten. Bei dem sehr langsamen und ruhigen Eintrocknen unter dem Deckgläschen mögen Veränderungen vorgehen, welche die Permeabilität für Licht wesentlich ändern, ohne die durch den aufgequellten Zustand bedingten Grössenverhältnisse zu alteriren, so dass sie nun aus beiden Ursachen deutlicher sichtbar sind.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

R. Fresenius.

Atomgewicht des Tantals. Das Atomgewicht des Tantals ist von Marignac *) neu bestimmt worden und zwar durch Analyse des wohl krystallisirten und vollkommen reinen Kaliumtantalfluorids. Da es sich zeigte, dass bei dieser Verbindung die Menge des an Kalium gebundenen Fluors zu der Menge des an Tantal gebundenen sich verhält wie 2 : 5, so folgte daraus die Formel $2KF, TaF_5$. Die bei 100° getrocknete und gewogene Menge des Salzes wurde mit der gleichen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und allmählich, zuletzt auf etwa 400° erhitzt, bis die völlig flüssige Masse durch Verdampfung des Schwefelsäureüberschusses wieder völlig fest geworden war. Durch Kochen mit Wasser löste man alsdann das doppelt schwefelsaure Kali und durch starkes Glühen verwandelte man das vollkommen ausgewaschene, körnige und ein wenig krystallinische Tantalsäure-Sulfat in reine Tantalsäure. Das Filtrat und die Waschwasser wurden in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand bis zum Schmelzen des neutralen schwefelsauren Kalis erhitzt und dieses gewogen. Bei vier Proben des mit der grössten Sorgfalt dargestellten und gereinigten Salzes wurden erhalten für 100 Theile desselben:

*) Siehe Seite 364, Anmerkung.

Tantalsäure.	Schwefelsaures Kali.
56,50	44,37
56,75	44,35
56,55	44,22
56,56	44,24
Mittel 56,59	44,29

Aus den Tantalsäuremengen berechnet sich, wenn man das Salz als 2 KF, TaF_5 und die Tantalsäure als $Ta_2\Theta_5$ betrachtet, für letztere das Atomgewicht 444,6, betrachtet man sie aber als TaO_5 222,3. Als Atomgewicht des Tantals aber ergibt sich 182,3.

Geht man andererseits bei der Berechnung von den Mengen des erhaltenen schwefelsauren Kalis aus, so findet man als Atomgewicht des Kaliumtantalfluorids 392,8 und somit für Tantal 181,8.

Der Verf. bestimmte das Atomgewicht sodann auch durch Analysen des Ammoniumtantalfluorids. Da er dasselbe aber von Kaliumtantalfluorid nicht absolut frei erhielt, so war für dessen geringe Menge, welche bestimmt wurde, eine Correction nöthig. Es lieferten:

Grm. der Verbindung.	Tantalsäure.	Schwefels. Kali.
1,000	0,630	0,006
2,153	1,360	0,009
2,032	1,284	0,009
2,016	1,278	0,004

Hieraus folgt nach angebrachter Correction:

Ammoniumtantalfluorid.	Tantalsäure.	
0,986	0,622	= 63,08 Proc.
2,133	1,349	= 63,24 »
2,012	1,273	= 63,27 »
2,007	1,273	= 63,42 »
	Mittel	63,25 Proc.

Somit verlieren 100 Theile Ammoniumtantalfluorid, wenn sie in Tantalsäure übergehen, 36,75 Proc. — Dieser Verlust entspricht dem Austritt von 2 NH_4 und 7 F = 169 und dem Eintritt von 5 O = 40, somit einer Differenz von 129. Man erhält nun die Gleichung

$$36,75 : 100 = 129 : x.$$

x = 351,0 ist somit das Atomgewicht des Ammoniumtantalfluorids. Zieht man davon ab die Summe der Atomgewichte von 2 NH_4 und 7 F mit zusammen 169, so resultirt als Atomgewicht des Tantals 182. — Diese Zahl, welche gleichzeitig dem Mittel der oben erwähnten Bestimmungen entspricht, betrachtet **Marignac** als die anzunehmende.

Wendet man die Marignac'sche Betrachtungsweise, dass Tantalsäure $Ta_2\Theta_5$ oder (O = 8) TaO_5 und folgeweise Tantalchlorid $TaCl_5$ ist, auf die von H. Rose ausgeführte Analyse des Tantalchlorids an, so ergibt sich für Tantal die Zahl 172. Nach Marignac erklärt sich der Unterschied dadurch, dass aller Wahrscheinlichkeit nach das von H. Rose analysirte Tantalchlorid Niobchlorid enthielt.

Die Zusammensetzung der Tantalsäure ist nach der Marignac'schen Formel und dem von ihm neu ermittelten Atomgewichte somit die folgende:

Ta	182	oder	Ta_2	364	81,98
O_5	40		Θ_5	80	18,02
	222			444	100,00

Das von Berzelius durch starkes Glühen der Tantalsäure in einem Kohlentiegel erhaltene braune Oxyd, welches beim Rösten wieder in Tantalsäure übergeht, hat die Formel TaO_4 oder $Ta\Theta_2$, das durch Glühen von Tantalsäure im Schwefelkohlenstoffdampf erhaltene Schwefeltantal die Formel TaS_4 oder TaS_2, das Chlortantal ist $TaCl_5$, das Kalium-Tantalfluorid $2\,KF, TaF_5$, die daraus beim Erhitzen mit Wasser sich bildende unlösliche Verbindung $2\,KF, TaF_5 + TaO_5$ oder $2(2\,KF, TaF_5) + Ta_2\Theta_5$. Die Formel des krystallisirbaren löslichen Kalisalzes wird $4\,KO, 3\,TaO_5 + 16\,HO$ oder $4\,K_2\Theta, 3\,Ta_2\Theta_5 + 16\,H_2\Theta$, die des daraus durch Glühen und Auswaschen erhaltenen unlöslichen Kalisalzes KO, TaO_5 oder $K_2\Theta, Ta_2\Theta_5$ u. s. w.

Atomgewicht des Niobiums. Auf S. 384 u. f. dieses Jahrgangs habe ich die allgemeinen Resultate mitgetheilt, zu denen Marignac bei Untersuchung der Niobmineralien gekommen ist, auch die Methode angegeben, welche er zur Trennung der Tantalsäure, Niobsäure und Titansäure angewandt hat. Hier bespreche ich die von ihm ausgeführte Bestimmung des Niob-Atomgewichts. Dasselbe ist bereits früher von H. Rose und von R. Hermann bestimmt worden und finden sich die betreffenden Mittheilungen im 4. Jahrg. dies. Zeitschr. S. 268. — Marignac hegte die Ueberzeugung, dass in Folge der angewandten mangelhaften Trennungsmethoden die von Beiden untersuchten Niobverbindungen nicht rein, sondern tantal- vielleicht auch titanhaltig gewesen seien; er gründete seine Bestimmung auf die Analyse des Kalium-Nioboxyfluorids, weil diese Verbindung gut krystallisirt und in Folge dessen leichter als andere Niobverbindungen rein darzustellen ist. Auch gestaltet sich die Analyse einfach, indem man das Salz nur mit Schwefelsäure zur Trockne zu verdampfen und den Rückstand mit

Wasser zu behandeln braucht, um das Niob als Niobsäure und das Kali als schwefelsaures Kali bestimmen zu können.

Nichtsdestoweniger hält er die von ihm gefundene Zahl noch nicht für absolut, sondern nur für annähernd richtig und zwar deshalb, weil es ihm nicht gelang, die geringe Menge des dem Kalium-Nioboxyfluorid beigemengten Kaliumtitanfluorids anders als durch Krystallisation zu scheiden. In Folge dessen schwankten auch die für Niobsäure ($Nb_2\Theta_5$) erhaltenen Zahlen bei Untersuchung der ersten Krystallisationen des Salzes zwischen 268 und 266 und verminderten sich dann noch weiter, so auf 264 und bei der letzten Krystallisation, die beim Umkrystallisiren von 150 Grm. des Salzes erhalten wurde, und nur noch 1 oder 2 Grm. betrug, bis auf 250. Diese letzten Krystallisationen lösten sich aber weit schwieriger als das reine Kalium-Nioboxyfluorid und lieferten, mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, eine Masse, deren wässrige Lösung sich beim Abdampfen trübte. — Offenbar waren also die letzten Krystallisationen reich an der Titanverbindung und Marignac hält daher die Zahl 268, welche die ersten Krystallisationen lieferten, für die richtigste. — Was nun die Formel der Niobsäure und in Folge dessen die Grösse des Niob-Atomgewichts betrifft, so stützt sich die von den früheren Meinungen abweichende Ansicht Marignac's auf die Thatsache, dass im Kalium-Niobfluorid, einem wasserfreien Salze, das an Kalium gebundene Fluor zu dem an Niob gebundenen sich verhält wie 2 : 5. In Folge dessen erhält dieses Salz die Formel $2\,KF, NbF_5$, das Oxyfluorid die Formel $2\,KF . Nb\Theta F_3$ oder ($O = 8$) $2\,KF, NbO_2F_3$ und die Niobsäure die Formel $Nb_2\Theta_5$ oder ($O = 8$) NbO_5. Das Atomgewicht des Niobs ergibt sich alsdann aus der Gleichung $268 = 80 + 2\,Nb$ und berechnet sich somit zu 94.

Eine Bestätigung, dass diese Zahl der Wahrheit sehr nahe kommt, liegt in der Analyse des von Deville dargestellten und von Marignac analysirten gelben Niobchlorids. Aus dem Nachstehenden ergibt sich, dass die bei der Analyse dreier Proben erhaltenen Zahlen überaus nahe mit denen übereinstimmen, welche unter Zugrundelegung des Atomgewichts 94 für Niob die Berechnung liefert.

Es wurde erhalten:

	I.	II.	III.	Berechnung.
Chlor	65,28	65,23	65,22	65,38
Niobsäure	49,39	49,34	—	49,35

Die bei der 3ten Portion abgeschiedene Niobsäure wurde nicht gewogen, sondern in Kalium-Nioboxyfluorid verwandelt. Marignac

erhielt dabei nur Krystalle von gleicher Art, welche nach Form und Löslichkeit reines Kalium-Nioboxyfluorid waren.

H. Rose erhielt bei der Analyse des gelben Niobchlorids im Mittel 59,23 Chlor, — Hermann fand in der weissen Chlorverbindung, welche er als Nb_2Cl_8 betrachtet, im Mittel 50,09 Proc. Chlor. Marignac gibt dieser Verbindung, gestützt auf die von Deville und Troost ausgeführte Dampfdichtebestimmung und Analyse derselben, die Formel $NbΘCl_3$ oder (O = 8) NbO_2Cl_3, und ihr Chlorgehalt beträgt somit, unter Zugrundelegung des Atomgewichts 94 für Niob, 49,16 Proc.

Alle diese Angaben von Marignac werden von Hermann in seinen „Bemerkungen zu Marignac's Untersuchungen über Niobium und Ilmenium *)" mehr oder weniger bestritten. Aus seiner Abhandlung hebe ich namentlich die andere Deutung hervor, welche er der Analyse der von Marignac als Kalium-Nioboxyfluorid bezeichneten Verbindung gibt. Diese Verbindung betrachtet Hermann als 2 KF, Nb_2F_3 + 2 aq. und indem er in der Marignac'schen Analyse das gefundene Kalium, Fluor und Wasser addirt und die Differenz, nämlich 36,49 Proc., als Niob in die Rechnung einführt, gelangt er für Niob zu der Zahl 52,96 (H = 1), während seine Bestimmungen 52,8 ergaben. — Auf die von Marignac direct aus der Verbindung abgeschiedene Metallsäure, im Mittel 44,36 Proc., ist dabei nicht Rücksicht genommen. Berechnet man nun nach der Hermann'schen Anschauung und seinem Niob-Atomgewicht, wieviel Metallsäure 100 Th. des Fluordoppelsalzes hätten liefern müssen, so findet man 43,66, also eine Differenz gegenüber dem gefundenen Mittel von 0,70 Proc., während nach der Marignac'schen Anschauung und seinem Niob-Atomgewicht 44,49 hätten gefunden werden müssen, was von dem gefundenen Mittel nur um 0,13 Proc abweicht.

Dass der Chlorgehalt des gelben Niobchlorids nach dem Hermann'schen Atomgewicht und unter Annahme seiner Formel $NbCl_3$ 66,83 Chlor enthalten müsste, während Marignac nur 65,22—65,28 fand, mag hier auch nochmals erwähnt werden.

*) Journ. f. prakt. Chem. 99. 21.

Corrigenda:

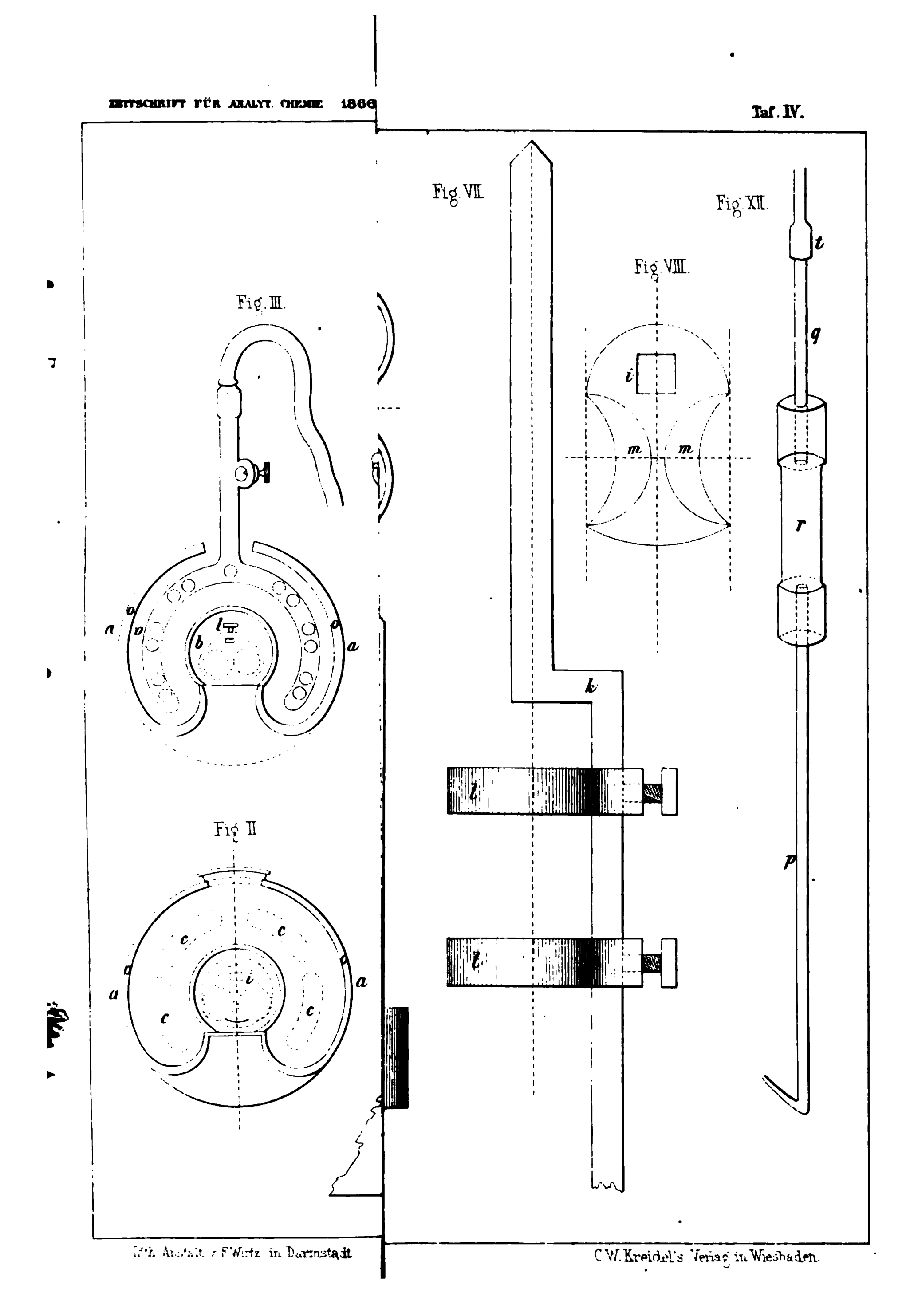
Seite 100, Zeile 20, setze Levoir statt Leroir.
„ 101, „ 18, „ Dietzenbacher statt Dietzenbächer.

Sachregister.

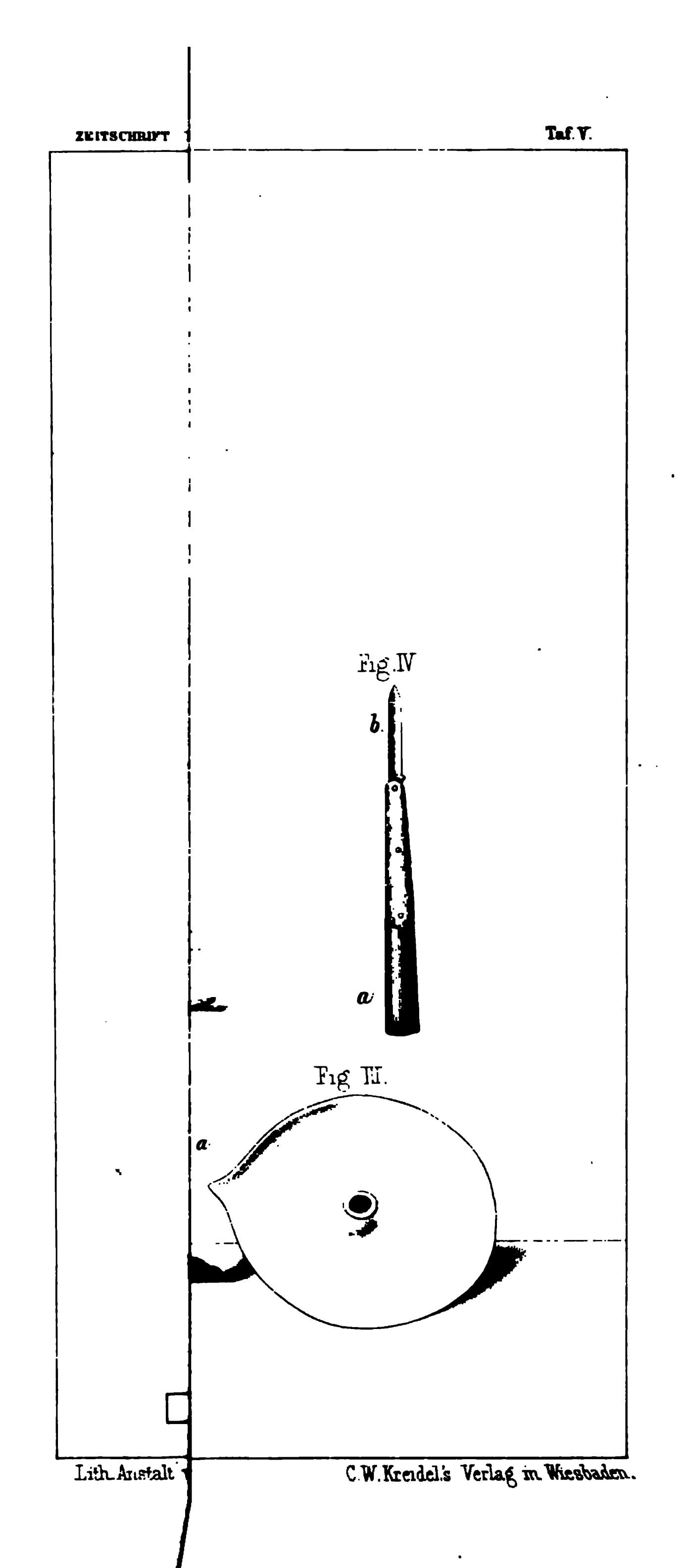
Autorenregister.

Anzeigen.

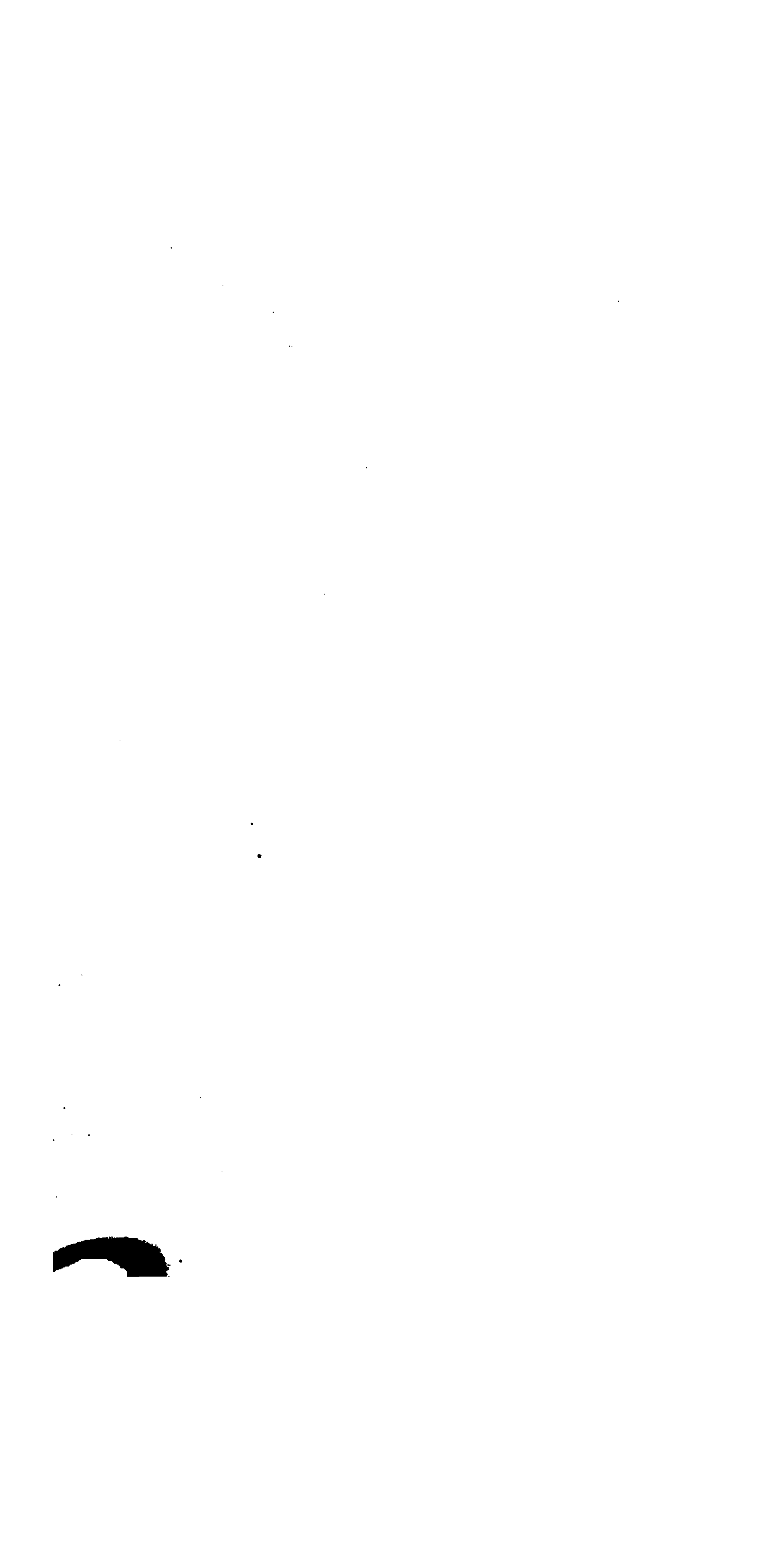
Druck von Ph. Müller u. Comp. in Wiesbaden



Lith. Anstalt v. F. Wirtz in Darmstadt C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden.



Lith. Anstalt C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden.



ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,
GEH. HOFRATHE, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS UND DER PHARMACEUTISCHEN
LEHRANSTALT ZU WIESBADEN, PROFESSOR DER CHEMIE, PHYSIK UND TECHNOLOGIE
AM LANDWIRTHSCHAFTLICHEN INSTITUTE DASELBST.

SECHSTER JAHRGANG.

MIT ZWEI UND ZWANZIG HOLZSCHNITTEN UND DREI TAFELN.

WIESBADEN.
C. W. KREIDEL'S VERLAG.
1867.

Inhaltsverzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien. Von W. Casselmann.

Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Dämpfen und Gasen.

Von

R. Bunsen.

(Hierzu Tafel I.)

Das im Folgenden beschriebene Verfahren zur Ermittelung des specifischen Gewichts von Gasen und Dämpfen beruht nicht auf einem neuen Principe; es ist vielmehr von dem bisher üblichen nur in der praktischen Ausführung verschieden. Dasselbe bezweckt, mit den bequemsten und einfachsten experimentellen Mitteln und den wenigsten Beobachtungselementen eine möglichst grosse Genauigkeit zu erreichen. Es beruht erstens auf der leichten Herstellung von Glasgefässen, welche bis auf Hundertel eines Kubikcentimeters in ihrem Rauminhalte übereinstimmen und deren Glasmasse dabei bis auf Bruchtheile eines Milligramms ein und dasselbe Gewicht hat; zweitens auf der Anwendung eines unveränderlichen, vollkommen luftdichten Verschlusses von sehr einfacher Einrichtung, der es möglich macht, ein und dasselbe ein- für allemal gewogene Gefäss beliebig oft zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Gasen sowohl als von Dämpfen benutzen zu können; und drittens endlich auf der Beschaffung eines einfachen Mittels, um in einem verhältnissmässig grossen Luftbade beliebige, fast völlig constante Temperaturen für eine lange Zeitdauer herzustellen.

Zur Anfertigung der Gefässe von gleicher Glasmasse und gleichem Rauminhalte schmilzt man eine Anzahl mit dem Schreibdiamanten numerirter grosser Glasröhren von ungefähr 25 Mm. Durchmesser und 1,3 Mm. Wandstärke an einem Ende zu einer gleichförmigen Wölbung zu und füllt dieselben mittelst einer guten Bürette mit gleichen,

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 141. S. 273 ff.

etwa 170 bis 200 CC. betragenden Raumtheilen Wasser an. Ist der Wasserstand mit einem Kreidestrich bezeichnet, so zieht man die wieder entleerten und getrockneten Röhren nach dem Augenmaasse in gleichen Entfernungen über dem Kreidestrich zu feinen, im Glase etwas verdickten, nicht ganz 1 Mm. weiten und ungefähr 100 Mm. langen Spitzen aus, deren Enden man mit einem Diamanten scharf abschneidet und dann glatt schmilzt. Figur 1 stellt ein so hergerichtetes Glasgefäss dar.

Ist von jedem Gefässe I. II. III. das Gewicht R_1 R_2 R_3 in Grammen bestimmt, so füllt man jedes derselben mittelst eines hohlen Glasfadens, der mit einem Trichter durch ein Kautschukrohr verbunden ist, mit Wasser an und bestimmt abermals deren Gewichte W_1 W_2 W_3. Die Rauminhalte V_1 V_2 V_3 der Gefässe in CC. sind dann:

$$\begin{array}{ll} \text{I.} & W_1 - R_1 = V_1 \\ \text{II.} & W_2 - R_2 = V_2 \\ \text{III.} & W_3 - R_3 = V_3 \\ \text{IV.} & W_4 - R_4 = V_4. \end{array}$$

Ergibt sich dabei V_4 als das kleinste Volumen, so müssen die Rauminhalte der übrigen Gefässe, wenn sie V_4 gleich werden sollen, verkleinert werden, und zwar

$$\begin{array}{lll} \text{I} & \text{um} & V_1 - V_4 \\ \text{II} & \text{,,} & V_2 - V_4 \\ \text{III} & \text{,,} & V_3 - V_4 \\ \text{V} & \text{,,} & V_5 - V_4. \end{array}$$

Diese Verkleinerung geschieht auf folgende Weise: Man zieht einen Glasstab zu massiven Fäden von einer solchen Dicke aus, dass dieselben noch durch die capillaren Spitzen in die Glasgefässe geschoben werden können. Ist s das specifische Gewicht des Glases, aus welchem diese Fäden bestehen, so hat man nur von diesen in gleich lange Stücke zerschnittenen und an den Enden rund geschmolzenen Fäden die Gewichte

$$\begin{array}{l} s\ (V_1 - V_4) \\ s\ (V_2 - V_4) \\ s\ (V_3 - V_4) \end{array}$$

abzuwägen und dieselben in die betreffenden Gefässe fallen zu lassen, um den Hohlraum aller gleich gross zu machen. In der folgenden Tabelle ist die Calibrirung von fünf solcher Gefässe zusammengestellt:

Nummer der Gefässe.	Gewicht d. Gefässe mit Luft R	Gewicht d. Gefässe mit Wasser W	Hohlraum d. Gefässe V	$V-V_4$	$s(V-V_4)$*)	$V-s(V-V_4)$
	Grm.	Grm.	CC.	CC.	Grm.	CC.
I	55,8237	234,053	178,2293	1,6051	4,0808	176,6242
II	57,2438	235,807	178,5632	1,9390	4,9297	176,6242
III	56,4273	233,255	176,8277	0,2035	0,5174	176,6242
IV	55,3758	232,000	176,6242	0,0000	0,0000	176,6242
V	51,6725	231,020	179,3475	2,7233	6,9238	176,6242

Das Gewicht der Gefässe mit den darin befindlichen Glasfäden ist jetzt

$$\text{I. } R_1 + s\,(V_1 - V_4)$$
$$\text{II. } R_2 + s\,(V_2 - V_4)$$
$$\text{III. } R_3 + s\,(V_3 - V_4).$$

Es ergibt sich unter diesen Gewichten $R_2 + s\,(V_2 - V_4)$ als das grösste. Man hat daher die Gewichte der anderen Gefässe hiervon abzuziehen, um die Gewichte der Glasmassen zu erhalten, welche ihnen zugelegt werden müssen, damit sie alle das Gewicht $R_2 + s\,(V_2 - V_4)$ haben. Diese den einzelnen Gefässen zuzulegenden Gewichte verfertigt man aus Glasstäben, von deren fein ausgezogenen Spitzen man so viel abbricht oder in einer kleinen Lampenflamme wieder hinzuschmilzt, dass sie die verlangte Schwere haben, worauf man sie an ihren Spitzen zu kleinen Knöpfen rund schmilzt und mit den Nummern der zugehörigen Gefässe mit dem Schreibdiamanten versieht. Die folgende Tabelle gibt eine solche Gewichtsjustirung der obigen fünf Gefässe:

Nummer der Röhre.	R	$s(V-V_4)$	$R+s(V-V_4)=\Pi$	$\Pi_2-\Pi$	$\Pi+(\Pi_2-\Pi)$
I	55,8237	4,0808	59,9045	2,2690	62,1735
II	57,2438	4,9297	62,1735	0,0000	62,1735
III	56,4273	0,5174	56,9447	5,2288	62,1735
IV	55,3758	0,0000	55,3758	6,7977	62,1735
V	51,6725	6,9238	58,5963	3,5772	62,1735

*) s = 2,5424.

Wenn im Folgenden von einem dieser justirten Gefässe die Rede ist, so wird das ihm zukommende Glasgewicht II_2 — II stets als zu demselben gehörig vorausgesetzt. Die Zahlen der letzten Verticalcolumne geben das Gewicht der einzelnen Gefässe noch nicht mit aller Schärfe, da auf den Feuchtigkeitszustand und die Dichtigkeitsveränderungen der atmosphärischen Luft während der Wägungen keine Rücksicht genommen wurde. Für den Zweck der nachfolgenden Untersuchungen genügt es, nur die Gewichtsdifferenzen, welche die einzelnen Gefässe zeigen, auf das Genaueste festzustellen. Diess geschieht auf folgende Weise: Das Gefäss I wird auf die rechte Wagschale, das Gefäss V auf die linke gelegt und die Gleichgewichtslage der Wage bestimmt. V wird darauf durch jedes der übrigen Gefässe der Reihe nach ersetzt und die sich dabei ergebenden Gewichtsdifferenzen bestimmt. Bezeichnet man das unbekannte Gewicht des Gefässes V mit T_v, die gefundenen successiven Differenzen mit Δ_{II} Δ_{III} $_{IV}$ und die Gewichte der Gefässe entsprechend mit G_{II} G_{III} G_{IV}, so ergibt sich:

$$G_{II} = T_V + \Delta_{II}$$
$$G_{III} = T_V + \Delta_{III}$$
$$G_{IV} = T_V + \Delta_{IV}$$
$$G_V = T_V.$$

Um Δ, welches selten mehr als Bruchtheile eines Milligramms beträgt, zu bestimmen, wartet man am besten die Gleichgewichtslage des Wagebalkens nicht ab, sondern berechnet den derselben entsprechenden Ausschlag der Zunge aus einer Anzahl beobachteter Schwingungen. Vor der Wägung wurden sämmtliche Gefässe durch Aussaugen mittelst eines hohlen feinen Glasfadens mit der Luft, worin die Wägung geschah, gefüllt, mit einem Leinentuch abgewischt, rasch durch die Flamme einer nichtleuchtenden Lampe gezogen, um sie von jeder etwa anhaftenden Elektricität zu befreien, und die Wägung selbst erst nach Verlauf von ungefähr $^3/_4$ Stunden ausgeführt, wobei stets das Gefäss I als Tara auf der rechten Wagschale lag.

Die Abweichungen der nach unten gekehrten Zunge der Wage von der verticalen Stellung wurden als positiv gerechnet, wenn sie nach der Linken des Beobachters, als negativ, wenn sie nach der Rechten desselben stattfanden. Bezeichnen a_1, a_2, a_3 ... die in dieser Weise gerechneten, bei den Schwingungen des Wagebalkens aufeinander folgenden Maxima und Minima jener Abweichung, so gibt

$$r = \frac{1}{n}\left(\frac{a_1 + a_2}{2} + \frac{a_2 + a_3}{2} + \ldots \frac{a_n + {}_{n+1}}{2}\right)$$

den Stand der Zunge für die Ruhelage des Wagebalkens an. Bei allen Wägungen wurden sieben Schwingungen mit dem Fernrohr beobachtet und die Ablesungen derselben erst begonnen, wenn das Maximum der Abweichung der Zunge zwischen + 5 und + 6 fiel, wie man aus folgendem Beispiel ersieht:

+ 5,9	
	+ 0,75
— 4,4	
	+ 0,45
+ 5,3	
	+ 0,70
— 3,9	
	+ 0,45
+ 4,8	
	+ 0,70
— 3,4	
	+ 0,50
+ 4,4	

$$r = \frac{3,55}{6} = + 0,592.$$

Aus der Regelmässigkeit der Differenzen in der zweiten Verticalcolumne lässt sich die Genauigkeit der einzelnen Wägungen beurtheilen, indem sich alle Fehler, die durch Bodenerschütterung, Luftzug, ungleiche Erwärmung der Wage u. s. w. herbeigeführt werden, sogleich als Unregelmässigkeiten in den Schwingungsdifferenzen zu erkennen geben. Eine wesentliche Bedingung für die Schärfe der Wägungen ist es, dieselben nach einem Systeme auszuführen, bei welchem alle Veränderungen der Wage, die nicht innerhalb zweier kurz auf einander folgender Wägungen eintreten, auf das Resultat keinen Einfluss ausüben können. Bezeichnet man mit r_2 r_3 r_4 r_5 den jedesmaligen, aus den Schwingungsbeobachtungen berechneten Stand der Zunge in der Ruhelage der Wage, bei successiver Belastung der linken Schale mit den Gefässen II, III, IV, V, unter Benutzung des Gefässes I als Tara auf der rechten Schale, und nimmt man ein r — bei den vorliegenden Wägungen r_5 — als Punkt an, von welchem aus die Ausschläge gerechnet werden, so sind

$$r_2 - r_5 \qquad r_3 - r_5 \qquad r_4 - r_5 \ldots$$

die Ausschläge in Scalentheilen, welche die betreffenden Gefässe bei Ruhelage des Balkens hervorbringen. Hat man ein- für allemal das Gewicht δ bestimmt, welches bei Belastung mit einem der Gefässe einem Ausschlage von einem Scalentheile entspricht, so erhält man die Gewichtsdifferenzen Δ, welche die einzelnen Gefässe mit dem Gefässe V zeigen, aus der Gleichung

$$\Delta = \delta\,(r_n - r_5).$$

Drei zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Wägungen gaben für δ

0,00079 Grm.
0,00071 „
0,00073 „

im Mittel 0,00074 Grm.

und als Gewichtsunterschiede zwischen V und II, III, IV

+ 0,00005	— 0,00031	— 0,00060
+ 0,00000	— 0,00026	— 0,00070
— 0,00005	— 0,00032	— 0,00074
$0{,}00000 = \Delta_{II}$	$-\ 0{,}00030 = \Delta_{III}$	$-\ 0{,}00068 = \Delta_{IV}$.

Zum luftdichten Verschliessen der Gefässe benutzt man gegen 50 Mm. lange, etwa 5 Mm. weite, nach ihrer Mitte hin sich allmählich etwas verengende Glasröhren, Fig. 2 *aa*, deren innere Wandungen mit nicht vulkanisirtem Kautschuk ausgefüttert sind und deren Enden mit dem aus einem Glasstab vor der Lampe angefertigten Glasstöpselchen δ verschlossen werden. Die Ausfütterung mit Kautschuk geschieht auf folgende Weise. Man bindet einen Faden von starkem Sattlerzwirn an das Ende einer Kautschukröhre ohne Naht, die ziemlich stark im Fleisch und etwas dicker als die Glasröhre sein muss, welche damit ausgefüttert werden soll. Nachdem die über die Anknüpfung des Fadens hervorragende Kautschukmasse mit der Scheere so viel als möglich entfernt ist, werden die Glasröhren auf den Faden gereiht. Zieht man den letzteren stark an, so verlängert sich das an einem Ende festgehaltene Kautschukrohr um das Vier- bis Sechsfache und wird dabei so dünn, dass man die Glasröhren bequem in angemessenen Entfernungen von einander daraufschieben kann. Lässt man jetzt die ausgedehnte Röhre ihre ursprüngliche Gestalt wieder annehmen, so presst sie sich mit solcher Gewalt in die Glasröhren ein, dass sich, wo die Glaswand das Kautschuk berührt, ein optischer Contact bildet. Diese allseitig von einer Glaswand umschlossenen Kautschukröhren ändern ihr Gewicht an der Luft fast gar nicht und geben, wenn man das eine Ende derselben mit dem Glasstöpsel verschliesst und in das andere die ausgezogene Spitze von Glasgefässen steckt, einen hermetischen Verschluss, der sich jederzeit wieder leicht öffnen lässt. *) Da diese

*) Vor den gewöhnlich benutzten Kautschukröhren verdienen diese ausgefütterten Glashülsen fast in allen Fällen den Vorzug Sie lassen sich auch vortrefflich als Hähne benutzen, wenn man in die Kautschukröhre vor dem Einziehen in die Glashülse ein seitliches Loch mit der Scheere ausschneidet.

Kautschukverschlüsse mitgewogen werden, so muss ihr Gewicht ebenfalls gleich gemacht werden. Man versieht dieselben mit den ihren Gefässen zugehörigen Nummern und bewirkt ihre Justirung auf folgende Weise. Hat man z. B. fünf solcher Verschlüsse I_k, II_k, III_k, IV_k, V_k von ungefähr gleichen Dimensionen hergerichtet, so lässt man die zugehörigen, aus massiven Glasstäben gefertigten Stöpselchen, Fig. 2, δ nicht in einen Knopf zum Anfassen, sondern in einen langen ausgezogenen Glasfaden endigen. Durch Abbrechen und Wiederanschmelzen des Glasfadens lassen sich dann die Verschlüsse mit ihren Stöpfeln leicht von nahezu gleichem Gewicht erhalten. Verschluss I_k wird nun auf die rechte Schale als Tara und Verschluss V_k auf die linke Schale gelegt, die Gleichgewichtslage der Wage durch Schwingungen beobachtet und die Gewichtsdifferenzen, welche II_k, III_k, IV_k mit V_k zeigen, wie es oben in Beziehung auf die Gefässe geschah, genau bestimmt. Ist T_5 das unbekannte Gewicht von V_k, Δ_2 Δ_3 . . . der Gewichtsunterschied zwischen V_k und den einzelnen Verschlüssen, so ergibt sich für das Gewicht g derselben:

$$II_k \ldots g_2 = T_5 + \Delta_2$$
$$III_k \ldots g_3 = T_5 + \Delta_3$$
$$IV_k \ldots g_4 = T_5 + \Delta_4.$$

Die auf diese Weise ausgeführten Wägungen ergaben

	— 0,00059	— 0,00060	— 0,00041
	— 0,00062	— 0,00046	— 0,00043
	— 0,00070	— 0,00055	— 0,00053
	— 0,00040	— 0,00043	— 0,00033
im Mittel	— 0,00056 = Δ_2	— 0,00051 = Δ_3	— 0,00043 = Δ_4.

Unter den justirten Gefässen findet sich stets eins, hier das Gefäss IV, welches gar keine Glasfäden enthält. Dasselbe dient zur Aufnahme der Gase oder Dämpfe, deren specifisches Gewicht bestimmt werden soll.

Das Gefäss, welches die wenigsten Glasfäden enthält, hier III, dient zur Aufnahme der trockenen atmosphärischen Luft, mit der das Gas oder der Dampf verglichen werden soll.

Steckt man eine am Ende verschlossene Glasröhre mit seitlich eingefeilter Oeffnung in eine solche Kautschukhülse, so kann man diese Oeffnung durch Drehung der Hülse um ihre Achse an der Kautschukwand verschliessen, oder durch die ausgeschnittene Stelle des Kautschuks mit dem Kanal der Hülse communiciren lassen

Das Gefäss V, welches die meisten Glasfäden enthält, wird mittelst einer Quecksilberluftpumpe völlig von Luft befreit und dann zugeschmolzen.

Das Gefäss II wird mit der darin befindlichen Luft von beliebiger Beschaffenheit zugeschmolzen und dient bei allen Wägungen als Tara auf der rechten Schale. Um bei allen späteren Wägungen stets nur eine und dieselbe Wagschale zum Auflegen der Gewichte benutzen zu können, ist es noch zweckmässiger, auch diese Tara erst luftleer zu machen und dann zuzuschmelzen.

Das Gefäss I endlich wird in Reserve zurückgelegt, um mit Hülfe desselben jederzeit ein neues Gefäss herstellen zu können, wenn eins der alten zerbrochen oder unbrauchbar wird.

Denken wir uns IV mit dem zu untersuchenden Gase oder Dampfe, III mit trockener atmosphärischer Luft angefüllt und beide unter einem und demselben unbekannten Drucke und bei ein und derselben unbekannten Temperatur mit ihren Kautschukhülsen verschlossen, so ist die Gewichtsdifferenz, welche zwischen dem luftleeren Gefässe V und dem mit Gas oder Dampf gefüllten IV besteht, dividirt durch den Gewichtsunterschied, welchen dasselbe luftleere Gefäss V und das mit trockener atmosphärischer Luft gefüllte Gefäss III zeigt, das gesuchte, auf Luft als Einheit bezogene specifische Gewicht.

Es ist zweckmässig, um sich vor Verwechslungen und Rechnungsfehlern möglichst sicher zu stellen, alle Wägungen nach ein und demselben Schema auszuführen. Jede einzelne Wägung setzt sich aus drei Elementen zusammen:

1) dem Auflegen der Gewichte p zur Auswägung bis auf Centigramme;

2) der Einstellung des Milligrammhakens auf den Theilstrich m zur Auswägung bis auf Miligramme;

3) den Schwingungsbeobachtungen δ r zur Auswägung bis auf Zehntel-Milligramme.

Es seien, während II_k und II als Tara auf der rechten Wageschale, IV_k und IV mit dem darin befindlichen Gase oder Dampfe vom Gewichte P_g auf der linken liegt, die gefundenen Werthe der drei Wägungselemente p_t, m_g, δr_g, wo p_t negativ ist, wenn das Gewicht auf die rechte Schale gelegt wird, positiv dagegen, wenn es auf der linken liegt, m für den rechten Arm des Wagebalkens positiv, für den linken negativ zu nehmen ist und die Ausschläge der vertical herabreichenden Zunge nach links positiv und nach rechts negativ zu setzen

sind. Man hat dann für das auf den Nullpunkt der Scale bezogene Gewicht G der Belastung:

$$G = T_V + \Delta_{IV} + T_5 + \Delta_4 + p_t + m_g + \delta r_g + P_g.$$

Werden jetzt IV_k und IV durch das luftleere Gefäss V nebst V_k ersetzt und die drei neuen Wägungselemente p_g, m_V und δr_V für die der vorigen gleiche Belastung G abermals bestimmt, so hat man, wenn bei dieser zweiten Wägung, wie es am Bequemsten ist, p_t auf der Wage liegen bleibt;

$$G = T_V + T_5 + p_t + m_V + \delta r_V + p_g$$

und mithin durch Subtraction beider Gleichungen das Gewicht P_g des in dem gewogenen Gefässe IV enthaltenen Gases oder Dampfes:

$$P_g = p_g + m_V - m_g + \delta r_V - \delta r_g - \Delta_{IV} - \Delta_4.$$

Ganz auf gleiche Weise findet man das Gewicht P_l der in dem Gefässe III bei gleicher Temperatur und gleichem Druck eingeschlossenen trockenen atmosphärischen Luft:

$$P_l = p_l + m_V - m_l + \delta r_V + \delta r_l - \Delta_{III} - \Delta_3.$$

Da nun die Gewichte gleicher Volumina von Dämpfen und Gasen bei hinlänglicher Entfernung von ihrem Condensationspunkte, beide von ein und derselben beliebigen Temperatur und von ein und demselben beliebigen Drucke, sich wie ihre Dichtigkeiten verhalten, so ergibt sich das gesuchte specifische Gewicht S des Gases oder Dampfes aus der Gleichung:

$$S = \frac{P_g}{P_l}.$$

Ist man nicht im Besitze der Mittel, das Gefäss V vollständig luftleer zu machen, so berechnet man aus dem Volumen desselben, der Temperatur und dem Manometerstande der Luftpumpe beim Zuschmelzen das Gewicht λ des nicht fortgeschafften Luftrückstandes. Die vollständige Gleichung wird dann:

$$S = \frac{p_g + m_V - m_g + \delta r_V - \delta r_g - \Delta_{IV} - \Delta_4 + \lambda}{p_l + m_V - m_l + \delta r_V - \delta r_l - \Delta_{III} - \Delta_3 + \lambda}.$$

Beim Zuschmelzen des 176,6 CC. fassenden Gefässes V betrug die Temperatur 18° C. und der Stand des Manometers 0_m,0030 Quecksilberdruck. Daher ist

$$\lambda = 0{,}00085 \text{ Grm.}$$

Da nur die Kautschukhülsen der Gefässe III und IV erneuert zu werden brauchen, die Hülsen I_k und V_k der Gefässe I und V aber bei der Wägung nur die Rolle von Gewichten spielen, so ist es zweckmässig, diese Hülsen I_k und V_k gleich anfangs durch Glasgewichte zu ersetzen, die unveränderlicher sind und mit Hülfe deren man jederzeit

das Gewicht der neu angefertigten Stöpsel III_k und IV_k wieder bestimmen kann. Es ist überhaupt gerathen, die Hülsen III_k und IV_k, wenn deren Kautschuk mit trockenen Gasen oder Dämpfen während eines Versuchs in Berührung gekommen ist, vor jedem neuen Versuch zu wägen und erforderlichen Falls mit einer neuen Kautschukfütterung zu versehen.

Der Thermostat, in welchem die Gefässe mit trockener atmosphärischer Luft und mit Gas oder Dampf auf ein und dieselbe constante Temperatur erhitzt werden, ist Fig. 3 abgebildet. *A* ist ein 40 Centimeter langer, unten geschlossener Cylinder von Kupferblech, dessen Querschnitt eine Ellipse darstellt, mit einer horizontalen grossen Achse von 8 Centimeter und einer kleinen von 5,5 Centimeter. Von demselben gehen an sieben Stellen in gleich weiten Entfernungen von einander je zwei 7 bis 8 Millimeter dicke eingeniethete und mit Schlagloth angelöthete Kupferdrähte aus, welche so durch die Lampenschornsteine geführt sind, dass sie die verticale Achse des Flammenkegels der nicht leuchtenden Lampe rechtwinkelig in einer Höhe durchsetzen, wo die Temperatur am höchsten und gleichförmigsten ist. Durch diese Vorrichtung wird bewirkt, dass die dem Kupfergefäss durch Leitung zugeführte Wärmemenge innerhalb gewisser Grenzen von der Höhe der Flammen fast ganz unabhängig ist und fast nur von dem Abstande derselben von dem Kupfergefässe bedingt wird. Um die Ungleichheiten in der Vertheilung der auf diese Weise zugeführten Wärmemenge fortzuschaffen, ist im Kupfergefäss ein zweites, etwas kleineres, gleich geformtes, ebenfalls unten geschlossenes, mit dem Aeusseren fest verbundenes so angebracht, dass beide durch eine dünne Luftschicht von einander getrennt sind. Die Ungleichheiten in der Erhitzung der äusseren Kupferhülle werden in dieser Luftschicht durch Strahlung so vollständig ausgeglichen, dass man bei richtiger Einstellung der Lampen innerhalb der inneren Kupferhülle eine gleichförmige Temperatur erhält, welche während sehr langer Zeitdauer von dem Augenblick an auf fast ganz gleicher Höhe fixirt bleibt, wo das Gleichgewicht zwischen der von den Drähten zufliessenden und der durch die Luft abgeführten Wärme eingetreten ist. Beide Kupfergefässe sind oben durch Deckel verschliessbar, die mit drei correspondirenden Löchern versehen sind, durch welche die Spitzen der zu erhitzenden Glasgefässe und nöthigen Falls auch ein Thermometer hindurchgeführt werden kann. Um möglichst constante Temperaturen zu erhalten, muss der Apparat sorgfältig vor Luftzug und anderen abkühlenden oder erhitzenden Einflüssen bewahrt und die Flammenhöhe bei bedeutenden Aenderungen des Gas-

drucks mittelst des Gashahns oder durch einen Regulator nahezu gleich erhalten werden. Beträgt der Gasdruck nur 6 bis 7 Linien Wasserhöhe, wie ihn die Gasbereitungsanstalten gewöhnlich einzuhalten pflegen, so darf die Blechröhre, welche dem Apparate das Gas aus dem Hauptrohr zuführt, kaum weniger als einen Zoll Durchmesser haben, damit die Flammen eine solche Höhe erreichen, dass beide Zuleitungsdrähte noch im mittleren Theile des Flammenkegels liegen und nicht etwa der obere Draht nur durch die Flammenspitze erhitzt wird.

Die Flammen können in drei gleich weit von einander abliegenden, auf den Zuleitungsdrähten durch Kerben bezeichneten Abständen vom Kupfergefäss eingestellt werden. Diesen drei Abständen entsprechen die Temperaturen 123°,6, 144°,6 und 176° C. Versieht man die Zuleitungsdrähte mit einer zweiten Reihe von Flammen, so steigt die Temperatur auf 210° C. Bringt man eine grössere Zahl von Zuleitungsdrähten an, so lassen sich leicht constante Temperaturen über 300° C. herstellen *).

Bemerkt man, dass die Temperatur um 0°,1 bis 0°,2 zu variiren beginnt, so genügt es schon, eine der Lampen ein wenig zu verschieben, um die Temperatur wiederherzustellen, wie man aus den folgenden Beobachtungen **) sieht, bei denen weder der Gashahn verändert, noch ein besonderer Regulator benutzt wurde.

Erste Einstellung:

8_h 0'	7,0° C.	8_h 50'	123,2° C.
5	55,0	55	123,2
10	93,8	9_h 0*	123,4
15	111,8	5	123,2
20	119,6	10	123,2
25	122,2	15	123,2
30	123,1	20*	123,4
35	123,3	25	123,5
40*	123,4	30	123,2
45	123,3	35	123,2

*) Ich bediene mich fast immer bei chemischen Operationen, die eine constante Temperatur erfordern, solcher Thermostaten mit seitlicher Wärmezuleitung in den verschiedensten, den Umständen angepassten Formen.

**) Die Zeitpunkte, wo eine kleine Verrückung einer Lampe nöthig wurde, sind mit einem Sternchen bezeichnet.

Zweite Einstellung:

10_h 0'	143,0° C.	35	144,5° C.
5	144,6	40	144,4
10*	144,9	45	144,4
15	144,7	50	144,4
20	144,4	55	144,3
25	144,1	11_h 0	144,3
30	144,5		

Die Füllung der im Thermostaten befindlichen Gefässe geschieht auf verschiedene Weise, je nachdem es sich um Gase oder Dämpfe handelt. Bei dem Einfüllen von Gasen verfährt man folgendermaassen:

Die Gefässe III und IV, welche das Gas und die trockene atmosphärische Luft aufnehmen sollen, werden in den Thermostaten gebracht, wo sie, auf einem Drahtgestell ruhend, überall und gleichförmig von einer Luftschicht umgeben sind. Man verschliesst den Thermostaten mit seinen Deckeln und verstopft die Löcher, aus denen die capillären Röhren der Gefässe hervorragen, mit Stöpseln von Kork oder Kreide, die durchbohrt und der Länge nach in zwei aufeinander passende Hälften durchschnitten sind.

Durch das dritte obere, in ähnlicher Weise verschlossene Loch des innern und äussern Deckels wird ein Thermometer eingeführt, um den Zeitpunkt beobachten zu können, wo die Temperatur stationär geworden ist. Die atmosphärische Luft und das zu untersuchende Gas werden in die Kautschukschläuche *a a* geleitet und treten, nachdem sie in den Chlorcalciumröhren *d* getrocknet sind, aus den Kautschukhülsen *c* aus. Man leitet sie von da mittelst des in die Hülse *c* luftdicht eingesteckten capillaren Glasfadens Fig. 5 durch die etwas weiteren capillären Hälse der Glasgefässe bis auf den Boden der letzteren. Um diess sicher und bequem ausführen zu können, legt man den Glasfaden auf das in gleicher Neigung mit dem Thermostaten eingestellte Brett *b*, lässt ihn in das Gefäss hinabgleiten und verbindet ihn dann durch einfaches Einstecken in die Kautschukhülse *c* mit dem Trockenrohr *d*, was bei der Biegsamkeit des Glasfadens sehr bequem zu bewerkstelligen ist. Ist die atmosphärische Luft durch die getrockneten Gase völlig aus den Gefässen verdrängt, so zieht man den Glasfaden in ähnlicher Weise wieder heraus. Geschieht diess langsam, so fliesst bei specifisch schwereren Gasen so viel von dem im oberen erweiterten Theile des Glasfadens befindlichen Gase aus seiner unteren Oeffnung aus, als dem Volumen des hervorgezogenen Glasfadens entspricht. Aber selbst wenn diess nicht der Fall wäre, würde immer noch ein merk-

licher Fehler nicht zu befürchten sein, da das Volumen des Glasgefässes gegen 176 CC., das des Glasfadens, um welches diese 176 CC. verkleinert werden würden, nur 0,09 CC. beträgt, der begangene Fehler also nicht mehr als ungefähr $^{5}/_{10000}$ des Gesammtvolumens ausmacht.

Handelt es sich um Dampfdichtebestimmungen, so wird die trockene atmosphärische Luft auf die eben angegebene Weise in das betreffende Gefäss geleitet, die zur Dampfbildung bestimmte Flüssigkeit in das für die Gaswägungen bestimmte Gefäss mittelst eines Trichters mit capillarem Stiel eingefüllt und das Gefäss in den Thermostaten gebracht. Man versieht jetzt das aus dem Kork des Thermostaten hervorragende Capillarrohr des Dampfgefässes mit der Fig. 3 *B* abgebildeten Vorrichtung, welche dazu bestimmt ist, sowohl die verdampfte Flüssigkeit ohne Verlust wiederzugewinnen, als auch während und nach der Verdampfung einen Selbstverschluss der Capillarröhre zu bewirken, der den dampferfüllten Hohlraum des Gefässes von der äusseren atmosphärischen Luft dampfdicht absperrt. Fig. 6 zeigt diese Einrichtung in ihren Einzelnheiten: *α* ist ein dicker, die Capillarröhre des Dampfgefässes nicht ganz ausfüllender Platindraht; *b* ein über Draht und Capillare geschobenes, auf beiden Seiten offenes Rohr zur Abführung der Dämpfe. Der bei *f* zwischen Glaswand und Draht hervordringende Dampfstrahl bewirkt. indem er sich in die weitere Röhre *b* ausbreitet, eine Aspiration an der Röhrenmündung *c*, wodurch ein Herabfliessen und Abtropfen condensirter Flüssigkeit durch das etwas abwärts gerichtete offene Ende *c* vollständig verhindert wird; *d* ist ein dicht vor dem Kork befindlicher, bei *d* plattgeschlagener und der Glasoberfläche angepasster Kupferdraht, der durch das kleine Gewicht *β* horizontal gehalten wird. Man erhitzt denselben durch die an dem Thermostaten Fig. 3 seitlich angebrachte bewegliche Lampe gerade so stark, dass er bei *d* mit einem Tröpfchen der zu dem Versuch dienenden Flüssigkeit befeuchtet ein zischendes Geräusch verursacht. Es wird durch diesen erhitzten Draht verhindert, dass in und hinter dem vom Kork umschlossenen Theile des Dampfgefässes sich Flüssigkeitstropfen condensiren, welche das Ergebniss des Versuchs völlig illusorisch machen würden. Die Dämpfe der im Thermostaten kochenden Flüssigkeit gehen durch die Röhre *b* in die Fig. 3 *B* abgebildete Kühlvorlage. Sie condensiren sich in Folge der Wärmeausstrahlung des Platindrahtes *α* bei *f* zu einer kleinen, von den Dämpfen durchströmten Flüssigkeitsschicht, die den Luftzutritt in das Dampfgefäss verhindert. Kommt die Verdampfung ihrem Ende nahe, so wird die kleine Flüssigkeitsschicht von immer langsamer auftretenden Dampfblasen durchströmt;

nach Beendigung der Verdampfung hören die Dampfblasen ganz auf; die Flüssigkeitsschicht zieht sich zwischen Glaswandung und Platindraht in die Capillare des Dampfgefässes und bildet einen Flüssigkeitsfaden, der als dampfdichter Verschluss wirkt. Es ist nicht zu befürchten, dass dieser Flüssigkeitsfaden durch die Ausdehnung des vom Kochpunkt der Flüssigkeit bis zur Temperatur des Thermostaten erhitzten Dampfes vorgeschoben und zerstört wird, denn aller Dampf, der aus dem Dampfgefäss in die Capillarröhre tritt, wird in dem erkalteten Theile derselben zwischen c und d condensirt und bewirkt nur eine Verlängerung des absperrenden Fadens. Auf der anderen Seite kann der Faden eben so wenig bei eintretender Abkühlung des Dampfes bis in oder hinter den Kork δ zurückgezogen werden, da er sich der erhitzten Stelle d weder nähern, noch dieselbe passiren kann, ohne selbst die Dampfmenge zu erzeugen, welche ihn in seine ursprüngliche Lage zurückversetzt. Wird der Faden bei der sich allmählich steigernden Temperatur dennoch vorgeschoben, so darf man mit Sicherheit schliessen, dass der Dampf mit einem permanenten Gase verunreinigt ist, das entweder von etwas im Dampfgefäss zurückgebliebener atmosphärischer Luft, oder von einer Zersetzung des Dampfes in permanente Gase herrühren kann. Die Temperatur, welche von einem Dampfe ohne bleibende Zersetzung desselben nicht mehr vertragen wird, gibt sich durch dieses Merkmal sogleich zu erkennen.

Der beschriebene Dampfverschluss macht die Bestimmung von Dampfdichten zu einer sehr bequemen und sicheren Operation. Man hat einfach nur das mit der betreffenden Flüssigkeit versehene Gefäss neben das von trockener Luft durchströmte Gefäss in den Thermostaten zu bringen, den Apparat bis zur Bildung des Flüssigkeitsfadens ohne Aufsicht sich selbst zu überlassen, dann auf das mit trockener atmosphärischer Luft gefüllte Gefäss ein Chlorcalciumröhrchen zu stecken, den Apparat abermals anderthalb Stunden sich selbst zu überlassen und endlich die Kautschukhülsen aufzusetzen, nachdem man zuvor den Flüssigkeitsfaden zwischen c und d mit einem Lampenflämmchen möglichst rasch und vollständig entfernt hat. Die Gefässe sind dann nur noch abzuwischen, durch die Flamme zu ziehen, zwei Stunden erkalten zu lassen, und die beiden Gewichtsdifferenzen derselben mit dem luftleeren Gefäss auf einer guten Wage zu bestimmen.

Die beschriebene Methode hat das Eigenthümliche, dass man durch sie stets, unter Benutzung ein und derselben Gefässe, das specifische Gewicht nicht nur der Gase, sondern auch der Dämpfe durch einfache Bestimmung zweier Gewichtsdifferenzen erhält, ohne das Volumen, den

Druck und die Temperatur dieser Dämpfe und Gase zu kennen. Die Wägungsfehler, welche aus den hygroskopischen Eigenschaften des Glases, dem veränderlichen Wasserdampfgehalt und den Druck- und Temperaturveränderungen der in der Wage befindlichen atmosphärischen Luft entspringen, sind dabei so vollständig als möglich eliminirt.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass wenn man, auf die grösste Genauigkeit verzichtend, noch den Barometerstand, die Temperatur des Thermostaten und den Rauminhalt des Dampfgefässes mit in Rechnung zieht, schon drei Gefässe für die Versuche genügen, und dass man, freilich mit noch grösseren Opfern an Genauigkeit, indem man noch den Barometerstand und die Temperatur in der Wage mit beobachtet, schon mit zwei stets von neuem verwendbaren Gefässen für alle Dampf- und Gasdichtebestimmungen ausreicht.

Aus den folgenden Versuchen, welche mit einer nur 100 Grm. Belastung ertragenden Wage ausgeführt wurden, lässt sich der Grad von Genauigkeit ermessen, der durch die beschriebene Methode erreichbar ist. Ich gebe zunächst sechs Kohlensäurebestimmungen, bei deren jeder sowohl das Gas als die trockene atmosphärische Luft von Neuem in die Gefässe gefüllt wurde und die Temperatur des Thermostats zwischen 10° C. und 15° C. betrug.

	Versuch I	Versuch II	Versuch III	Versuch IV	Versuch V	Versuch VI
p_g	+0,3200	+0,3200	+0,3200	+0,3300	+0,3200	+0,3200
r_v	+0,595	+0,196	—0,104	+0,066	—0,508	—0,262
r_g	—0,010	—0,516	—0,400	+0,950	+0,141	+0,079
m_g	+4,0	+4,0	+3,4	+4,2	+5,4	+5,0
m_v	+7,0	+ 6,0	+9,3	0,0	+9,4	+9,0
Δ_{IV}	—0,00068	—0,00068	—0,00068	—0,00068	—0,00068	—0,00068
Δ_4	—0,00043	—0,00043	—0,00043	—0,00043	—0,00043	—0,00043
λ	+0,00085	+0,00085	+0,00085	+0,00085	+0,00085	+0,00085
p_l	+0,2100	+0,2100	+0,2100	+0,2100	+0,2100	+0,2100
r_v	+0,516	+0,409	—0,508	+0,354	+0,016	—0,250
r_l	+0,975	+0,253	—0,025	—0,466	—0,387	+0,050
m_l	+4,0	+4,0	+3,2	+4,4	+6,0	+5,4
m_v	+6,0	+5,0	+6,6	+6,0	+7,0	+7,0
Δ_{III}	—0,0003	—0,0003	—0,0003	—0,0003	—0,0003	—0,0003
Δ_3	—0,00051	—0,00051	—0,00051	—0,00051	—0,00051	—0,00051
δ	+0,00074	+0,00074	+0,00074	+0,00074	+0,00074	+0,00074

Aus diesen Wägungselementen ergeben sich folgende Werthe für das specifische Gewicht der Kohlensäure:

I . . . 1,525
II . . . 1,525
III . . . 1,528
IV . . . 1,529
V . . . 1,528
VI . . . 1,529.

Bei keinem der Versuche erreichte die gewogene Kohlensäure ein Gewicht von 0,35 Grm. Nach Regnault's classischen, mit mehr als 19 Grm. Kohlensäure ausgeführten Untersuchungen beträgt das specifische Gewicht dieses Gases:

1,52901.

Die folgenden Versuche sind in denselben Gefässen, welche zu den Kohlensäurebestimmungen dienten, mit reinem Aethyloxyd ausgeführt, dessen Dampf bis auf 143° C. erhitzt war.

Die Gefässe wurden bei jedem Versuche neu gefüllt:

	Versuch VII	Versuch VIII	Versuch IX
p_g	+ 0,3700	+ 0,3900	+ 0,3800
r_v	+ 0,317	+ 1,150	+ 0,525
r_g	— 0,471	— 0,558	+ 0,458
m_g	+ 0,6	+ 8,7	0,0
m_v	+ 7,1	0,0	+ 3,5
Δ_{IV}	— 0,00068	— 0,00068	— 0,00068
Δ_4	— 0,0002	— 0,00060	+ 0,0003
λ	+ 0,00085	+ 0,00085	+ 0,00085
p_l	+ 0,1500	+ 0,1500	+ 0,1500
r_v	— 0,250	— 0,150	— 0,667
r_l	— 0,208	+ 0,691	+ 0,541
m_l	+ 9,4	+ 0,4	+ 0,3
m_v	+ 6,0	0,0	0,0
Δ_{III}	— 0,0003	— 0,0003	— 0,0003
Δ_3	+ 0,00023	+ 0,00023	+ 0,00023
δ	+ 0,0005	+ 0,0005	+ 0,0005

Diese Wägungen geben folgende Werthe für das specifische Gewicht des Aetherdampfes:

VII . . . 2,569
VIII . . . 2,563
IX . . . 2,565.

Die folgenden beiden Bestimmungen von Wasserdampf, der bis auf 143° C. erhitzt war, wurden ebenfalls mit denselben Gefässen ausgeführt. Die ganze Menge des gewogenen Wasserdampfes betrug nur ungefähr 80 Milligramm.

	Versuch X	Versuch XI
p_g	+ 0,0800	+ 0,0800
r_v	+ 0,608	— 0,550
r_g	+ 0,573	+ 0,591
m_g	+ 2,2	+ 3,4
m_v	0,0	0,0
Δ_{IV}	— 0,00068	— 0,00068
Δ_4	— 0,00451	— 0,00271
λ	+ 0,00085	+ 0,00085
p_1	+ 0,1400	+ 0,1300
r_v	— 0,116	+ 0,291
r_1	+ 0,050	+ 0,091
m_1	+ 6,4	+ 1,1
m_v	0,0	0,0
Δ_{III}	— 0,00030	— 0,00030
Δ_3	+ 0,00111	+ 0,00108
δ	+ 0,0005	+ 0,0005

Die aus diesen Elementen berechneten Werthe des specifischen Gewichts von Wasserdampf sind:

X . . . 0,629
XI . . . 0,622.

Da bekanntlich das specifische Gewicht der Dämpfe nicht unwesentlich von der Temperatur abhängt, bis zu welcher dieselben bei dem Versuch erhitzt wurden, so ist es unter Umständen von Werth, diese Temperatur genau angeben zu können. Dieselbe lässt sich am Besten aus dem Gewicht P_1 der im Gefäss III enthaltenen trockenen atmosphärischen Luft, deren Volum V aus der Calibrirung bekannt ist, berechnen, wenn man bei dem Verschliessen des Gefässes noch den

Barometerstand P beobachtet. Nennt man den Ausdehnungscoëfficienten der Luft α, den des Glases β und setzt man:

$$\frac{0{,}76 \times 773\, P_1}{V\, P} = A,$$

so ist die gesuchte Temperatur:

$$t = \frac{A - 1}{\beta - \alpha A}.$$

Ueber die Aequivalente von Kobalt und Nickel.

Von

Dr. **Clemens Winkler**.

Die Streitfrage, ob Kobalt und Nickel gleiche Aequivalente besitzen, oder nicht, hat durch die jüngsten Arbeiten Erwin von Sommaruga's*) aufs Neue an Interesse gewonnen, zumal diese auf Zahlen führen, wie Schneider sie im Jahre 1857 durch Analyse der Oxalate erhalten hat und nach welchen das Aequivalent des Kobalts = 30, das des Nickels = 29 zu setzen sein würde.

Die Lösung so difficiler Fragen kann endgültig nicht vom Einzelnen abhängen, wie auch die Adoption der einen oder der anderen Aequivalentzahl seitens des Analytikers zumeist eine Folge grösseren oder geringeren Vertrauens ist, welches er in die verschiedenen, bei ihrer Ermittelung in Anwendung gekommenen Methoden setzt. Und in der That bietet die Auffindung eines vollkommen zuverlässigen, alle Fehlerquellen ausschliessenden Verfahrens weit grössere Schwierigkeiten, wie die Ausführung der Aequivalentbestimmung selbst.

Diess war ganz besonders hier der Fall, wo es sich darum handelte, zur Beilegung einer wichtigen Differenz nach besten Kräften beizutragen. Weder die Zerlegung der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, noch die der Sulphate der fraglichen Metalle schien mir, wie auch Versuche darthaten, der geeignete Weg zur Erreichung des gesteckten Zieles zu sein, denn erstere erwiesen sich theils als zu hygroskopisch, theils bot ihre Reindarstellung Schwierigkeiten; die Zersetzung der schwefelsauren Salze durch Chlorbaryum hingegen schliesst, auch

*) Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. LIV.

bei sorgfältigem Arbeiten, leicht Fehler ein, so dass ich dieselbe wenigstens nicht zur Basis von Aequivalentbestimmungen wählen möchte.

Ich entschied mich zu Erreichung gedachten Zweck's für die Anwendung des Kobalts und Nickels im metallischen Zustande. Die Darstellung der absolut reinen Metalle hat keine Schwierigkeiten; dieselben sind unveränderlich und lassen sich, sobald sie gewisse Dichtigkeit besitzen, mit vollkommner Sicherheit wägen. Um mit Hülfe derselben die Aequivalente zu bestimmen, benutzte ich ihr Verhalten gegen Goldlösung. Bringt man metallisches Kobalt oder Nickel in eine wässrige Auflösung von Goldchlorid, so tritt sogleich eine Ausscheidung von metallischem Gold ein und schon nach kurzer Zeit ist die Umsetzung nach der Gleichung

$$AuCl_3 + 3\,Co = 3\,CoCl + Au$$

beendet. Das erhaltene Gold ist nicht feinpulverig, sondern schwammig und von gelbbrauner Farbe, es lässt sich leicht auswaschen und seine Unveränderlichkeit, sein hohes Aequivalent, sein ganzes Verhalten beim Glühen und Wägen, bürgte für die Zuverlässigkeit der Methode. Trotzdem zeigten sich anfangs die auffallendsten Schwankungen unter den erhaltenen Resultaten. Die daraus berechneten Aequivalentzahlen erwiesen sich, sowohl bei Kobalt, als bei Nickel, durchgängig zu gross und erreichten theilweise die Höhe von beinahe 32. Der Grund davon lag nahe und bestand darin, dass Goldchlorid nie frei von anhängender, überschüssiger Säure erhalten werden kann. Diese wirkt auf das damit in Berührung kommende Metall und löst einen allerdings sehr kleinen Theil desselben, unter kaum bemerkbarer Wasserstoffentwicklung, auf. Ich verwarf daher das Goldchlorid und ersetzte es mit vorzüglichem Erfolge durch eine Lösung von vollkommen neutralem, krystallisirtem Natriumgoldchlorid. Von da an wurden die Resultate constant und erreichten eine seltene Uebereinstimmung und Schärfe.

Bevor ich zu den Einzelnheiten der Bestimmung übergehe, mögen einige Worte über die Verfahrungsweisen, welche ich zur Erlangung der reinen Metalle anwendete, Platz finden.

Die Darstellung des Kobalts erfolgte durch Reduction reinen Purpureo-Kobaltchlorids durch Wasserstoff bei hoher Temperatur, wodurch man dasselbe zum Theil in Form von glänzendem Blech erhält. Das angewendete Salz war aus sehr reinem Kobaltoxyd auf gewöhnlichem Wege dargestellt und darauf vier- bis fünfmal umkrystallisirt worden. Es war gänzlich frei von fremden Metallen und das daraus gewonnene Kobalt enthielt nur 0,02 Proc. Nickel, welches sich auf keine andere

Weise, als durch die für solchen Fall unübertreffliche Plattner'sche Muffelprobe nachweisen und bestimmen liess.

Die Herstellung reinen Nickels bot mehr Schwierigkeiten. Käufliches kohlensaures Nickeloxydul wurde, zu mehreren Pfunden, in Salzsäure gelöst und die Lösung, ohne weitere Reinigung damit vorzunehmen, mit unterchlorigsaurem Natron versetzt. Nach einiger Einwirkung wurde zum Kochen erhitzt, die Lösung erkalten gelassen und, da sie sich noch kobalthaltig zeigte, mit einer neuen Portion des Fällungsmittels versetzt. Hierauf wurde wieder gekocht und das Verfahren so lange wiederholt, bis keine Spur von Kobalt mehr nachzuweisen war.*) Dieser Punkt wurde erst erreicht, nachdem mehr als die Hälfte alles vorhandenen Nickels sich im Niederschlage befand, ein Umstand, der die Methode selbstverständlich nicht empfehlen kann, welcher in diesem Falle aber ausser Betracht blieb, da Einrichtungen und hinreichendes Material mir die Anwendung derselben gestatteten und sie mir in kurzer Zeit ein grosses Quantum absolut kobalt- und eisenfreier Nickellösung lieferte. Aus dieser Lösung wurden vorhandenes Kupfer und Spuren von Arsen durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, das Filtrat, nach vorhergegangenem Erhitzen, mit reinem kohlensaurem Natron gefällt, der Niederschlag durch Auf- und Abgiessen von kochendem Wasser sorgfältigst ausgewaschen, darauf in reiner Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung abgedampft und das erhaltene Chlornickel, nachdem es durch ganz gelindes Glühen von allem Wassergehalte befreit worden war, in einem weiten Porzellanrohre während ununterbrochenen Ueberleitens von reinem Chlorgase sublimirt. Das Sublimat erwies sich als frei von aller und jeder Verunreinigung und enthielt nicht die geringste Spur

*) Ich benutze diese Gelegenheit, um ein Verfahren mitzutheilen, mit Hülfe dessen es gelingt überaus kleine Mengen Kobalt neben viel Nickel nachzuweisen. Man verdünnt die zu untersuchende, in einem Probirglase befindliche Flüssigkeit mässig, übersättigt sie mit Ammoniak bis zum Klarwerden und lässt einen oder zwei Tropfen einer dünnen Auflösung von übermangansaurem Kali hineinfallen. Ist kein Kobalt vorhanden, so erhält die blaue Nickellösung hierdurch einen deutlich bemerkbaren Stich in's Violette; enthielt sie dagegen Spuren davon, so bleibt das Blau unverändert, indem die Uebermangansäure sofort vom Kobaltoxydul reducirt wird. Die Violettfärbung wird dann erst nach tropfenweiser Zufügung von mehr übermangansaurem Kali eintreten. Ich konnte mit Hülfe dieser einfachen Reaction 1 Theil Kobalt noch neben 5000 Theilen Nickel sicher nachweisen und das Verfahren übertrifft somit dasjenige mit salpetrigsaurem Kali bei Weitem an Schärfe.

Kobalt. Es wurde ebenfalls bei starker Hitze im Wasserstoffstrom reducirt, wobei das Nickel theils als compacter Schwamm, theils als glänzendes Blech erhalten wurde.

Die Reductionen der betreffenden Chlorverbindungen des Kobalts und Nickels wurden im Porzellantiegel mit Gaszuführungsrohr vorgenommen, das angewendete Wasserstoffgas war durch Kalilauge, Quecksilberchlorid und Wasser von allen Verunreinigungen befreit und schliesslich getrocknet worden.

Nachdem solchergestalt die erforderlichen Quanten reinsten Kobalts und Nickels dargestellt worden waren, schritt ich zur Ausmittelung der Aequivalente.

Die betreffenden Metalle wurden in genau tarirten Porzellantiegeln gleich nach der Reduction abgewogen, hierauf in kleine Bechergläser gebracht und daselbst mit der concentrirten, kalten Lösung von krystallisirtem Natriumgoldchlorid übergossen. Die Ausscheidung metallischen Goldes erfolgte vom ersten Augenblicke der Berührung an, ohne dass sich dabei nur eine Spur von Gasbläschen gezeigt hätte, was doch, wie erwähnt, bei Anwendung von Goldchlorid stets eintrat. Sehr bald begann die Flüssigkeit sich roth, beziehungsweise grün, zu färben, doch fielen die Farben stark ins Gelbe, weil selbstverständlich ein erheblicher Ueberschuss von Goldlösung zugesetzt worden war.

Nachdem die Einwirkung mehrere Stunden lang in der Kälte fortgedauert hatte, während welcher Zeit dieselbe durch häufiges Umrühren und Zerdrücken des ausgeschiedenen Metallschwamms mit dem Glasstabe, möglichst vervollständigt worden war, wurde das Ganze einige Zeit lang auf circa 80° erhitzt. Das ausgeschiedene Gold zeigte dann eine g l e i c h m ä s s i g licht gelbbraune Farbe, setzte sich nach dem Aufrühren sogleich wieder zu Boden und liess sich überaus leicht auswaschen. Flüssigkeit und Waschwasser wurden durch ein kleines Filter gegossen, das ausgeschiedene Gold zuletzt ebenfalls darauf gebracht und das Ganze nach bekannten Regeln getrocknet, geglüht und gewogen. Die Verbrennung des Filterchens erfolgte überaus leicht.

Mit Hülfe vorstehend beschriebener Methode wurden nun für Kobalt und Nickel folgende Aequivalentzahlen gefunden:

1. Kobalt.

	Angewendetes Kobalt.	Gefundenes Gold.	Berechnetes Aequivalent. (Au = 196,00).
1.	0,5890 Grm.	1.3045 Grm.	29,497
2.	0,3147 »	0,6981 »	29,451
3.	0,5829 »	1,2913 »	29,492
4.	0,5111 »	1,1312 »	29,518
5.	0,5821 »	1,2848 »	29,522.

Das Mittel aus diesen Bestimmungen beträgt 29,496 als Aequivalent des Kobalts.

2. Nickel.

	Angewendetes Nickel.	Gefundenes Gold.	Berechnetes Aequivalent. (Au = 196,00).
1.	0,4360 Grm.	0,9648 Grm.	29,497
2.	0,4367 »	0,9666 »	29,510
3.	0,5189 »	1,1457 »	29,590
4.	0,6002 »	1,3286 »	29,514.

Mittel = 29,527 als Aequivalent des Nickels.

Es ergeben diese Untersuchungen also, übereinstimmend mit denjenigen von Berzelius, Rothoff, Dumas, Marignac u. A., keinen Unterschied zwischen den Aequivalenten des Kobalts und Nickels und ihnen zufolge würde die frühere Zahl von 29,5 unbedenklich für beide Metalle beibehalten werden können.

Die Eigenschaft, Gold aus seiner neutralen Lösung abzuscheiden, theilen mit Kobalt und Nickel noch viele andere Metalle und für diese alle würde sich die vorbeschriebene Methode der Aequivalentbestimmung eignen. Ich bin z. B. zur Zeit damit beschäftigt, sie auf das Indium anzuwenden.

Dieselbe gibt aber auch ein Mittel an die Hand, die quantitative Bestimmung von Kobalt und Nickel ausserordentlich zu verschärfen. Bekanntlich liefern die aus Kobalt- oder Nickellösungen mit Aetzkali gefällten Oxyde bei der Reduction im Wasserstoffstrome Metalle, welche jederzeit Kali, sehr häufig auch Kieselsäure enthalten, letztere besonders, wenn das angewendete Fällungsmittel nicht ausserordentlich rein war, oder wenn die Füllung, wie üblich, in Porzellanschalen vorgenommen und einige Zeit gekocht wurde.

Dadurch nun, dass man die durch Wasserstoff reducirten Metalle in obenbeschriebener Weise mit Natriumgoldchlorid bis zur vollständigen Umsetzung behandelt, das ausgeschiedene Gold, nach dem Auswaschen im Glase, erst mit wenig Salpetersäure und, nachdem diese

entfernt, mit einigen Tropfen Kalilösung erwärmt, um die vorhandene Kieselsäure zu lösen, auf's Neue auswäscht und dann das Gewicht des nun vollkommen reinen Goldes bestimmt, erfährt man den wahren Gehalt an vorhanden gewesenem Kobalt oder Nickel ausserordentlich genau und ich kann diese Modification auf das Wärmste empfehlen.

Ferner gehe ich damit um, Natriumgoldchlorid als Lösungsmittel für kohlenstoffhaltiges Eisen anzuwenden und aus dem dabei entstehenden Gemenge von Gold und Kohlenstoff letzteren durch Verbrennung zu bestimmen. Ich hoffe demnächst Näheres hierüber mittheilen zu können.

Prüfung des Seidengarnes oder der Seidenzeuge auf Beimischung von Wolle.

Von

Rudolf Wagner.

Bei der Prüfung des Seidengarnes und gewisser Seidenzeuge auf Beimischung von Schafwollfaser und Thierhaar lässt das Mikroskop oft gänzlich im Stiche, besonders wenn Seidengarn aus Florettseide oder gemischte Gewebe mit Seidengarnkette vorliegen, die mit Fancygarn, mit Kammwolle, Alpaka und Mohair durchschossen sind. Bei dem gleichen Verhalten der Seide und Wolle gegen die Theerfarbstoffe und gegen Alizarin ist auch die Farbeprobe, die zur Unterscheidung von Wolle und Baumwolle, Seide und Baumwolle, ja selbst von Baumwolle und Leinenfaser mit Erfolg angewendet wird, im vorliegenden Falle nicht zu benutzen.

In solchen Fällen wende ich folgendes Mittel an, das mit äusserst geringen Gewichtsmengen der zu prüfenden Gespinnstfasern, der Garne oder des Gewebes überraschend zuverlässige Resultate gibt. Es beruht darauf, dass Wollfaser, sowohl die Schafwolle als auch das unter dem Namen Kaschmirwolle technisch verwendete wollige Flaumenhaar der Ziegen, ferner das Mohair, die Alpakawolle und die Vicognewolle — als Rohstoff, im versponnenen oder im verwebten Zustande — durch Kochen in reiner (völlig schwefelfreier) Kali- oder Natronlauge gelöst, eine Flüssigkeit geben, die Alkalisulfuret und Sulfhydrat enthält, welche Nitroprussidnatrium durch die bekannte prächtig violette Fär-

bung anzeigt. Seide — Rohseide, gezwirnte Seide, entschälte Seide, Flockseide und gesponnene Florettseide — gibt, als schwefelfreie Substanz, beim Kochen mit Alkalilauge, eine Flüssigkeit, in welcher Nitroprussidnatriumlösung keine Veränderung hervorruft.

Nach diesem Verfahren gelingt es bei Anwendung eines Stückchens seidenen Gewebes von 0,5 Quadratcentimeter die Abwesenheit oder Gegenwart von Woll- oder Haarfaser nachzuweisen. Am besten ist es, den zu untersuchenden Stoff (wozu dem Gewichte nach 0,1 Grm. völlig ausreicht) durch Kochen mit etwa 5—10 CC. Kalilauge zu lösen, die Lösung mit destillirtem Wasser bis auf 100 CC. zu bringen und von dieser Flüssigkeit ungefähr 1 CC. mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von Nitroprussidnatrium zu prüfen. Tritt keine violette Färbung der Flüssigkeit ein, so weiss man sicher, dass keine Wolle der Seide beigemischt war. Behufs der Controle ist es anzurathen, der unverändert gebliebenen Flüssigkeit einige Tropfen einer vorräthig gehaltenen Wolllösung zuzusetzen, wo dann die violette Färbung sofort eintreten wird.

Würzburg, den 21. Januar 1867.

Ueber die Ozonometrie.

Kurze Mittheilung

von

Dr. **Alphonse Cossa** *),

Professor der Chemie und Director des technischen Institutes zu Udine.

Da ich mich seit einiger Zeit mit der Ermittelung einer genauen ozonometrischen Methode beschäftige, halte ich es für angemessen, schon jetzt die Resultate einiger Forschungen mitzutheilen, welche ich zu dem Ende angestellt habe.

Meiner Ansicht nach kann man die Wirkung ozonhaltiger Luft auf das Reagens, welches dazu dienen soll die Gegenwart von Ozon nachzuweisen und seine Menge anzugeben, am Besten studiren, wenn man künstlich eine ozonisirte Atmosphäre herstellt, indem man elektrische Funken eine gewisse Zeit lang durch ein begrenztes Luftvolum schlagen lässt. Wenn man so verfährt, ahmt man das nach, was wirklich in der

*) Von dem Verf. in französischer Sprache mitgetheilt.

Natur vorgeht, da es erwiesen zu sein scheint, dass ein Theil des atmosphärischen Sauerstoffes durch die Wirkung der elektrischen Entladungen in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften verändert wird.

Ich ziehe diese Art das Ozon künstlich darzustellen der elektrolytischen Methode, welche Baumert und Williamson angegeben haben, vor, denn das von mir angenommene Verfahren gestattet es die Bildung des der Formel H_2O_3 entsprechenden Körpers zu vermeiden, welcher die Resultate der Versuche bedeutend alteriren kann.

Aus meinen Forschungen geht hervor, dass gegen Andrews's Annahme der durch den Ruhmkorff'schen Inductionsapparat erhaltene elektrische Funke die Erzeugung von Ozon veranlasst. In der That, als ich mit Hülfe einer sehr kleinen Inductionsspirale und eines einzigen Grenet'schen Elementes elektrische Funken durch einen kleinen graduirten Cylinder schlagen liess, welcher 100 CC. atmosphärische Luft unter den gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen enthielt, beobachtete ich schon nach 2 Minuten eine Färbung des Reagenspapieres, als sicheren Beweis der Ozonbildung.

Diejenigen, welche sich dieses Verfahrens bedienen wollen, um die Eigenschaften mehr oder weniger ozonhaltiger Luft kennen zu lernen, glaube ich auf die Beobachtung folgender Vorsichtsmaassregeln hinweisen zu müssen:

1) Bei den zu gebrauchenden Apparaten muss man die Anwendung von Kautschuk-Stopfen oder -Röhren völlig vermeiden, denn dieses Harz besitzt die Eigenschaft das Ozon sofort zu absorbiren und zu zerstören. — Ferner müssen die Spitzen, zwischen welchen man die elektrischen Funken überspringen lässt, von Platin sein, denn Kupfer, Messing, Silber oxydiren sich rasch auf Kosten des activen Sauerstoffes.
2) Hat man einen Versuch beendigt, so ist es nöthig sich vollkommen davon zu versichern, dass die Glocke keine Spur Ozon mehr einschliesst, bevor man einen anderen beginnt. — Der Vorsicht halber wird es gut sein den Recipienten mit einer verdünnten Lösung von Jodkalium und dann mit reinem Wasser auszuwaschen.
3) Wenn man den Gang des elektrischen Apparates unterbrochen hat, muss man nicht sogleich zur Beurtheilung des Grades der Reaction des ozonometrischen Papieres schreiten, weil der Sauerstoff, welcher in der Nähe der Platinspitzen ozonisirt wird, eine gewisse Zeit braucht um sich in dem ganzen

dem Versuche unterworfenen Luftraume auszudehnen und gleichmässig zu vertheilen.

4) Es ist nicht einerlei, ob man dem Einflusse der ozonisirten Luft trocknes oder feuchtes Reagenspapier aussetzt; dieses erfordert weniger Zeit um einen gegebenen Färbungsgrad anzunehmen als trocknes Papier. — Der Grund dieser Erscheinung ist so leicht zu verstehen, dass es nicht nöthig ist länger bei diesem Punkte zu verweilen.

Ausser den wohl bekannten Schwierigkeiten, auf die man beim Beurtheilen des Reactionsgrades der gewöhnlich angewandten ozonometrischen Papiere stösst, haben mir meine Forschungen gezeigt, dass die Intensität der durch Jodstärke auf den ozonoskopischen Streifen hervorgebrachten Färbung nicht zur Grundlage einer exacten ozonometrischen Methode dienen kann.

Gleichzeitig mit dem Ozon entwickeln sich Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs in der Atmosphäre, welche mit dem activen Sauerstoff die Eigenschaft theilen das Jodkalium zu zersetzen und in Folge dessen die ozonoskopischen Streifen zu färben. Daraus geht hervor, dass die Intensität dieser Färbung uns auch nicht die relative Menge des in der Luft vorhandenen Ozons genau angeben kann.

Das Ozon wird vollständig zerstört (das heisst der active Sauerstoff kehrt in den Zustand gewöhnlichen Sauerstoffes zurück), wenn man es einer höheren Temperatur aussetzt, welche nach einigen Autoren zwischen 150° und 300° schwankt. Diese Zerstörung ist jedoch keine augenblickliche; bei weniger hohen Temperaturen verschwindet ein Theil des Ozons, welches in einem gegebenen Volum ozonisirter Luft enthalten ist. Zu wiederholten Malen habe ich ozonoskopische Papiere in zwei Glocken von derselben Capacität eingeführt, durch welche ich während gleicher Zeiträume elektrische Funken hatte schlagen lassen. In einem der Recipienten, in welchem die Temperatur der Luft 18° betrug, lieferte mir das Reagenspapier eine dem 4. Grade der Schönbein'schen Scala entsprechende Färbung; — in der anderen Glocke, in welcher die Luft während der ganzen Dauer des Versuches (5 Minuten) auf einer Temperatur von 15° erhalten wurde, zeigte ein auf gleiche Weise wie das erste präparirtes Papier eine der Zahl 2,5 derselben Scala entsprechende Färbung. — Bei anderen Versuchen wieder, als ich die elektrischen Funken durch Glocken schlagen liess, welche Luft enthielten, die auf den mittleren Temperaturgrad von Kältemischungen abgekühlt war, habe ich immer eine viel beträchtlichere Ozonmenge erhalten als die, welche von derselben elektrischen Kraft in einem

gleichgrossen Luftraume von gewöhnlicher Temperatur hervorgerufen wurde.

Diese Versuche beweisen, dass es bei den ozonometrischen Beobachtungen unumgänglich ist, der Temperatur Rechnung zu tragen; denn es kann fast gleichzeitig Bildung und Zerstörung von Ozon stattfinden.

Unglücklicherweise erstreckt sich die Wirkung der Temperatur auch auf das Jodamylum, welches sich auf dem Reagenspapier bildet. — Es ist eine sehr bekannte Thatsache, dass das Jodamylum die Eigenschaft besitzt sich bei einer Temperatur, welche 60° nicht weit übersteigt, völlig zu entfärben und die ihm eigenthümliche Farbe beim Abkühlen wieder anzunehmen. Diese Entfärbung des Jodamylums vollzieht sich übrigens stufenweise, wovon ich mich überzeugen konnte, als ich Theile derselben durch diese Jodverbindung gefärbten Flüssigkeit verschiedenen unter 60° gelegenen Temperaturgraden aussetzte. Noch mehr: das Abkühlen bringt nie die ursprüngliche Nüance wieder zum Vorschein; in vielen Fällen bin ich im Stande gewesen zu constatiren, dass das durch die Wirkung des Ozons gebildete und durch die Hitze entfärbte Jodamylum gänzlich farblos blieb, selbst nachdem man die gefärbte Flüssigkeit oder das ozonoskopische Papier auf die anfängliche Temperatur gebracht hatte. Was die Ursachen anbelangt, welche das totale oder partielle Verschwinden der eigenthümlichen Jodamylumfarbe selbst nach dem Abkühlen bedingen, so habe ich schon mehrere Versuche begonnen, deren Resultate den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden werden.

Einstweilen glaube ich hier zwei wohlbegründete Thatsachen feststellen zu müssen, welche mich in meinen Forschungen über das Ozon geleitet haben.

1) Eine Lösung reinen kaustischen Kali's (frei von jeder Spur organischer Substanzen) absorbirt die stickstoffhaltigen Verbindungen ohne das Ozon zu zerstören.

2) Die Jodmenge, welche in einer reinen Jodkaliumlösung in Freiheit gesetzt wird, ist der Ozonmenge vollkommen proportional, welche durch diese Lösung hindurchgeht. Die Menge des in Freiheit gesetzten Jods lässt sich mit Hülfe von Bunsen's volumetrischer Methode genau und leicht bestimmen.

Diese beiden Thatsachen können als Basis eines Beobachtungsverfahrens dienen, das frei ist von den verschiedenen Fehlerquellen und der Unsicherheit, welche den Resultaten der bis jetzt angestellten ozonometrischen Beobachtungen allen Werth rauben. Ausserdem würden die ozonometrischen Angaben in genauen Zahlen ausgedrückt wer-

den, welche unter einander vollkommen vergleichbar wären und uns einen absoluten Maassstab für die Ozonmenge gäben, welche in einem bestimmten Volum atmosphärischer Luft enthalten ist.

Die genaue Beschreibung der bei dieser Beobachtung zu befolgenden Methode, wie die Art und Weise sie unbeschadet der Genauigkeit der Resultate soviel als möglich zu vereinfachen, werden den Gegenstand einer anderen Arbeit bilden, falls mir die Zeit und die Mittel zum Experimentiren, welche für diese Art von Forschungen nothwendig sind, nicht mangeln.

Nachträge zur maassanalytischen Bestimmung der Thonerde und Phosphorsäure.

Von

Dr. E. Fleischer.

Seit der Veröffentlichung meiner maassanalytischen Bestimmung der Thonerde und Phosphorsäure*) hatte ich mannigfache Gelegenheit das Verfahren anzuwenden und noch einige Eigenthümlichkeiten der phosphorsauren Thonerde kennen zu lernen. Der Zweck dieser Abhandlung ist es, das Verhalten der Thonerdelösungen gegen Phosphorsalz unter besonderen Umständen, so weit ich es beobachtete, so wie die Modificationen, die ich in der Bestimmungsweise der Thonerde und Phosphorsäure vorgenommen habe, mitzutheilen.

Fügt man zu einer Phosphorsalz-Lösung von bekanntem Gehalt so viel Alaunlösung hinzu, dass deren Thonerdemenge mehr als hinreicht um die Phosphorsäure zu binden, und übersättigt das Ganze mit Ammon, so wird trotz des Thonerde-Ueberschusses doch nicht alle Phosphorsäure als Thonerde-Salz niedergeschlagen, was dadurch erkennbar ist, dass das Filtrat nach dem Ansäuern noch durch molybdänsaures Ammoniak den bekannten gelben Niederschlag erzeugt. Es scheint also, dass die phosphorsaure Thonerde ähnlich dem Thonerdehydrat in Ammon etwas löslich ist. Wird dagegen die Fällung der phosphorsauren Thonerde in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung vorgenommen, und ein grösserer Thonerde-Ueberschuss vermieden, so wird die Phosphorsäure so vollständig niedergeschlagen, dass im Filtrat

*) Diese Zeitschrift Jahrg. 4, p. 19.

durch das vorhin erwähnte Reagens keine Spur davon mehr nachweisbar ist.

Auch in essigsaurer Thonerde und anderen Thonerdesalzen ist die phosphorsaure Thonerde nicht ganz unlöslich; denn tropft man zu einer Lösung von essigsaurer Thonerde eine verdünnte Phosphorsalz-Lösung, so dass ein bedeutender Ueberschuss des Thonerdesalzes bleibt, so entsteht keine Trübung. Verfährt man aber umgekehrt, so erscheint gleich beim Zusatz des ersten Tropfens der Thonerde-Lösung zu der des Phosphorsalzes eine starke Fällung.

Die phosphorsaure Thonerde ist im Allgemeinen um so unlöslicher in essigsaurer Thonerde, je verdünnter die Flüssigkeiten sind; aber auch in concentrirteren Lösungen erreicht die Menge phosphorsaurer Thonerde, welche durch das essigsaure Salz dieser Basis aufgenommen werden kann, keineswegs die der entsprechenden Eisenoxydsalze, wenn diese in analoger Weise behandelt werden.

Hinsichtlich der in meiner früheren Abhandlung angegebenen Substanzen, welche bei der maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure und Thonerde nicht zugegen sein dürfen, habe ich hinzuzufügen, dass Baryt-, Strontian- und grössere Mengen von Kalksalzen bei der Bestimmung der Phosphorsäure durch Alaun, wegen der Bildung der schwefelsauren Verbindungen dieser Erdalkalien, in der zu prüfenden Lösung nicht enthalten seien. Enthält dagegen eine zu bestimmende Thonerde-Lösung Salze von Erdalkalien, so ist natürlich kein Grund vorhanden diese Basen vorher von der Thonerde zu trennen.

Von den häufiger bei den Analysen vorkommenden organischen Körpern sind Oxalsäure, Weinsäure und Zucker ohne allen Einfluss auf die Fällung der phosphorsauren Thonerde in essigsaurer Lösung. Dagegen erfordert die Eigenthümlichkeit der Buttersäure und Valeriansäure: die Thonerde aus essigsaurer Lösung als sehr schwerlösliches Salz zu fällen (welches Verhalten vielleicht zur Trennung der genannten Säuren von Essigsäure benutzt werden könnte) und die Vermehrung der Löslichkeit der phosphorsauren Thonerde bei Gegenwart von Citronensäure, diese Körper bei der Thonerde-Bestimmung auszuschliessen.

Aus Vorhergehendem ist im Allgemeinen ersichtlich, dass die früher von mir beschriebene Methode im Princip nicht geändert zu werden braucht; desshalb unterlasse ich es hier nochmals auf die Darstellung der Normallösungen und andere, in der ersten Abhandlung über diesen Gegenstand gemachte Angaben einzugehen, und theile in Folgendem nur die Veränderungen mit, die ich hinsichtlich des Röhrenfilters und Indicators seitdem vorgenommen habe.

Das Röhren-Filter, dessen ich mich jetzt bei Fällungs-Analysen häufig bediene, besteht aus einer 15 Centim. langen 1 Centim. weiten Glasröhre, welche an einem Ende trichterförmig erweitert, am anderen mit gerade abgeschnittenem aber rund geschmolzenem Rande versehen ist. Das cylindrische Ende wird mit einem kreisförmigen Blatt nicht zu dünnen Filtrirpapiers, welches durch einen darübergeschobenen 1 Centim. breiten Kautschukring am Rohre befestigt ist, verschlossen; das andere, trichterförmige Ende dient zum Eingiessen der zu filtrirenden Flüssigkeit. Füllt man ein so hergerichtetes Röhrenfilter 10 Centim. hoch mit einer Flüssigkeit, in der ein flockiger Niederschlag suspendirt ist, so filtrirt diese sogleich wasserhell; sollte diess nicht der Fall sein, so ist das angewandte Filtrirpapier zu dünn, und dann erreicht man durch zwei übereinander befestigte Blätter ebenfalls ein klares Filtrat. Die Weite des Rohres hat dem früher beschriebenen Röhrenfilter gegenüber den Vortheil, dass man die nach genommener Probe noch im Filter befindliche Flüssigkeit leicht zu der Lösung zurückgiessen kann, was bei einer engeren Röhre durch die grössere Capillarität sehr erschwert wird. Auch vermeidet man dadurch, dass man die zu filtrirende Flüssigkeit eingiesst und nicht einsaugt besser das Zerreissen des Filtrirpapiers.

Bei der Anwendung dieses Filters zur Thonerde- und Phosphorsäure-Bestimmung giesst man, sobald das Erscheinen des Niederschlags in der vorgeschlagenen essigsauren Phosphorsalz-Lösung schwierig zu erkennen ist, die trübe Flüssigkeit in das Röhrenfilter und lässt 5 Tropfen des Filtrats in ein auf dunkel violetter Glasplatte stehendes Uhrglas fallen. Die noch im Filter befindliche Flüssigkeit wird darauf zur ursprünglichen Lösung zurückgegossen, und das Röhrenfilter umgekehrt in einen Glasuntersatz, worin man die jedesmal ablaufenden Tropfen sammelt und zur Lösung zurückgiesst, gestellt.

Die im Uhrglase befindliche Probe wird mit einem Tropfen der in der Bürette befindlichen Thonerdelösung versetzt, und wenn dadurch ein stärkerer Niederschlag entsteht, so wird so lange weiter titrirt, bis eine ebenso behandelte Probe nur eine sehr unbedeutende Trübung zeigt. Darauf geht man zur Benutzung des Indicators über, dessen Darstellungs- und Anwendungsweise gleich beschrieben werden wird.

Die essigsaure Thonerde gibt bekanntlich mit den Farbstoffen des Campesche- und Fernambuc-Holzes (Hämatoxylin und Brasilin) blauviolette Niederschläge; da aber eine Hämatoxylinlösung auch durch essigsaure Alkalien, wenn nicht viel freie Säure zugegen ist, blau gefärbt wird und weniger haltbar ist, so habe ich die Brasilinlösung

vorgezogen. Man bereitet diese am einfachsten durch Auflösen von käuflichem Brasilin (Roth-Holz-Extract) in Weingeist. Die Lösung wird von dem Rückstande abgegossen und so weit mit wässrigem Weingeist verdünnt, bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen noch eben deutlich roth erscheint.

Eine solche Brasilinlösung ist ein sehr empfindliches Reagens auf essigsaure Thonerde, so dass 3 Tropfen einer essigsauren Thonerdelösung, die in 200 CC. nur 1 Mgrm. Al_2O_3 enthält, schon hinreichen einen Tropfen Brasilinlösung beim Erwärmen auf einer kleinen Porzellan-Schale deutlich blau violett zu färben. Dieses Verhalten bestimmte mich um so mehr das Brasilin als Indicator für die Endreaction anzuwenden, als durch die Farben-Erscheinung nicht nur ein deutlicheres Erkennen der vollendeten Titrirung ermöglicht wird, sondern auch dadurch, dass nur der Thonerde-Ueberschuss angezeigt wird, das Schwanken der Resultate zwischen einem Zuviel und Zuwenig, welches bei der früheren Methode nicht umgangen werden konnte, wegfällt.

Sobald die Titrirung in dem vorhin erwähnten Stadium angelangt ist, lässt man 5 Tropfen aus dem Röhrenfilter in ein Porzellanlöffelchen, dessen Kelle die Form eines 2 Centim. breiten dünnwandigen Tuschnäpfchens hat, fallen *); fügt mit einem Glasstabe einen Tropfen Brasilinlösung hinzu und erwärmt über der Lampe bis zum beginnenden Sieden. Entsteht hierbei keine blauviolette Färbung, so muss die Titrirung so lange fortgesetzt werden, bis eine eben so behandelte Probe diese Farbenerscheinung zeigt. Man achte darauf, dass die ganze Probe deutlich blau-violett gefärbt sein muss, wenn die Titrirung beendigt ist, und lasse sich nicht durch ein schmutziges braunroth, welches die Brasilinlösung namentlich beim Erwärmen mit sauren Flüssigkeiten annimmt, täuschen. Auch müssen die Tropfen der Probe, wenn sie an dem Röhrenfilter hängen, ganz klar sein, weil phosphorsaure Thonerde ebenfalls, wenn auch viel schwächer als essigsaure Thonerde, der Brasilinlösung eine violette, aber mehr röthliche Nüance ertheilt.

Glaubt man eine Analyse etwas überstürzt zu haben, so kann man 1 CC. $^1/_{10}$ normirte Phosphorsalzlösung zusetzen und dann wieder vorsichtig zu Ende titriren.

---

*) Statt dessen kann man auch ein gleich grosses Tuschnäpfchen, welches man auf einer Eisenplatte erwärmt, benutzen.

Bemerkenswerth ist, dass man vor Beginn der Titrirung die vorgeschlagene $^1/_{10}$-Normal-Phosphorsalz-Lösung, welche mit Wasser auf etwa 100 CC. verdünnt und mit Essigsäure schwach sauer gemacht wird, zu prüfen hat, ob drei Tropfen derselben, in beschriebener Weise mit Brasilinlösung behandelt, die blauviolette Färbung geben; wäre diess der Fall, dann muss die Lösung stärker angesäuert werden. In der Regel genügen für 10 CC. $^1/_{10}$-Phosphorsalzlösung, welche durch destillirtes Wasser auf 100 CC. verdünnt sind, 10 Tropfen concentrirte Essigsäure.

Da die phosphorsaure Thonerde in stark essigsaurer Lösung auch nicht ganz unlöslich ist, so versetze man saure Thonerde-Lösungen so lange mit Ammon, bis ein sich nur langsam lösender Niederschlag entsteht, ehe man dieselben mit essigsaurem Natron übersättigt.

Die nach dieser Modification ausgeführten Thonerde-Bestimmungen gaben im Mittel einen Fehler von 0,10 Proc., während der Durchschnittsfehler bei den früheren Bestimmungen 0,20 Proc. erreichte.

Um grosse Genauigkeit zu erzielen, ist die Flüssigkeit nach dem Titriren zu messen, und für je 100 CC. 0,5 Mgrm. Al_2O_3 abzuziehen, weil diese Thonerdemenge zur Hervorrufung der Reaction mit Brasilinlösung erforderlich ist.

Ueber die Bestimmung der Chlorsäure.

Briefliche Mittheilung

von

C. Stelling.

Wenn Chlorsäure in alkalischer Lösung mit frisch gefälltem Eisenoxydul erhitzt wird, so wird sie nach folgender Gleichung zersetzt:

$$\left.\begin{matrix} KaO, ClO_5 \\ 12\,FeO \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} KaCl \\ 6\,Fe_2O_3 \end{matrix}\right.$$

Bei Bestimmungen der Chlorsäure sucht man also dieselbe an Kali oder Natron zu binden, setzt eine hinreichende Menge reinen schwefelsauren Eisenoxyduls hinzu, übersättigt stark mit chlorfreiem Kali und erhitzt zum Kochen. Die Reaction tritt sofort ein, man filtrirt und bestimmt in dem Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor auf gewohnte Weise. Bei Gegenwart von Salpeter-

säure hat mir diese Methode immer bessere Resultate gegeben, wie diejenige, die auf der Reduction der Chlorsäure durch Zink in saurer Lösung beruht. Salpetersäure, auf dieselbe Weise behandelt, oxydirt das Eisenoxydul ebenfalls, aber bei weitem nicht so energisch wie Chlorsäure.

Auch zur Bestimmung des gesammten Chlorgehaltes in unterchlorigsauren Salzen ist diese Methode leicht anwendbar.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber die quantitative Bestimmung des Sarkins und Xanthins im Muskelfleisch.

Von

C. Neubauer.

Im zweiten Bande dieser Zeitschrift pag. 22 habe ich eine Methode beschrieben, nach welcher sich der Kreatingehalt des Muskelfleisches leicht und sicher bestimmen lässt; weitere Versuche haben mir gezeigt, dass sich mit diesem Verfahren auch eine recht genaue Bestimmung des in der Muskelmasse nie fehlenden Sarkins und wahrscheinlich auch des Xanthins verbinden lässt. Zu diesem Zwecke sind die von Strecker*) beschriebenen Verbindungen der genannten Körper mit Silberoxyd und salpetersaurem Silberoxyd, wie auch schon Strecker angibt, vortrefflich geeignet. Eine ammoniakalische Lösung von Sarkin gibt bekanntlich mit einer gleichfalls ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen amorphen, farblosen, in Wasser und Ammon unlöslichen Niederschlag, der auf dem Filter wie Thonerdehydrat aussieht und der Formel $C_{10}H_4N_4O_2 + 2\,AgO$ entspricht. Einen ähnlichen Niederschlag von der Formel $C_{10}H_4N_4O_4 + 2\,AgO$ gibt das Xanthin unter denselben Verhältnissen.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 108, p. 134.

Das Sarkinsilberoxyd ist in kochender Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. ohne Zersetzung aber sehr schwer löslich, so dass sich beim Erkalten sogleich salpetersaures Sarkinsilberoxyd von der Formel $C_{10}H_4N_4O_2 + AgO,NO_5$ in farblosen mikroskopischen Nadeln massenhaft ausscheidet. Auch das Xanthinsilberoxyd löst sich in heisser Salpetersäure auf, allein die Lösung erfolgt leichter und ist genügende Säure vorhanden, so scheidet sich das salpetersaure Xanthinsilberoxyd nur äusserst langsam, oft erst nach tagelangem Stehen, in der Form haarfeiner Nädelchen aus, die entweder hautartige Fetzen bilden, oder zu wawellitartigen Kugeln vereinigt sind. Schon Lehmann *) macht auf dieses ungleiche Verhalten der beiden Silberverbindungen aufmerksam und erblickt darin vorläufig die beste Trennungsmethode genannter Körper. Ein weiterer Unterschied zwischen dem salpetersauren Sarkin- und Xanthinsilberoxyd liegt in dem Verhalten beim Auswaschen mit Wasser. Während das Sarkinsilbersalz in Wasser absolut unlöslich ist, so dass das Filtrat beim Auswaschen der Verbindung bald nicht mehr sauer reagirt und durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird, erleidet das entsprechende salpetersaure Xanthinsilberoxyd beim Behandeln mit kaltem Wasser eine allmähliche Zersetzung. Beim Auswaschen des letzteren reagirt das Filtrat unendlich lange sauer, und Salzsäure bewirkt fortwährend starke Trübung, so dass die Zusammensetzung der Verbindung mit der Dauer des Auswaschens wechselt. Hiernach haben wir in dem salpetersaurem Silberoxyd ein vortreffliches Mittel Sarkin und Xanthin aus ammoniakalischer Lösung gemeinschaftlich abzuscheiden und in dem ungleichen Verhalten der gefällten Verbindungen zu Salpetersäure möglicherweise eine leidliche Trennungsmethode beider Körper.

Zuerst beschäftigte ich mich mit der Löslichkeit des salpetersauren Sarkinsilberoxyds in Salpetersäure von 1,1 spec. Gew., und stellte mir zu diesem Zweck die genannte Verbindung theils aus Ochsenfleisch, theils aus Liebig'schem Fleischextract nach folgendem einfachen Verfahren dar. Das möglichst fein zerhackte Fleisch wird genau nach der von mir bei der quantitativen Bestimmung des Kreatins befolgten Methode **) behandelt und die von dem auskrystallisirten Kreatin abgegossene, höchstens schwach gelblich gefärbte Mutterlauge, nach genügender Verdünnung mit Ammon versetzt und mit einer ammoniakali-

*) Handbuch d. physiol. Chemie 2. Aufl., p. 87.
**) Diese Zeitschrift Bd. 2, p. 26.

schen Lösung von Silbersalpeter gefällt. Der massenhaft entstehende, schwach gelblich gefärbte Niederschlag wird zweimal durch Decantation und zuletzt auf dem Filter mit schwach ammonhaltigem Wasser gründlich ausgewaschen. Ist dieser Punkt erreicht, so spritzt man den Niederschlag mit Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. in einen Kolben, erhitzt zum Kochen und setzt so lange weitere Salpetersäure zu bis sich in der Kochhitze alles, bis auf höchstens einige Flocken von Chlorsilber, gelöst hat. Das schwach gelblich gefärbte Filtrat scheidet sogleich massenhaft salpetersaures Sarkinsilberoxyd in weissen krystallinischen Flocken aus, die nach dem Erkalten und sechsstündigem Stehen auf einem Filter gesammelt und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen werden, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt und Salzsäure in demselben keine Trübung mehr bewirkt. Die nach diesem Verfahren schon sehr rein weiss ausfallende Verbindung wird dann noch zweimal aus kochender Salpetersäure von 1,1 spec. Gew., der man etwas Silberlösung zugesetzt hat, umkrystallisirt und schliesslich bei 100° C. getrocknet. Das so erhaltene salpetersaure Sarkinsilberoxyd ist schneeweiss, zeigt unter dem Mikroskop haarfeine Nadeln, schwärzt sich am Lichte nicht und lässt sich vom Filter in zusammenhängenden papierartigen Massen abnehmen. — 0,1495 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,0532 Grm. Silber, entsprechend 35,6 Proc., während die Formel 35,3 Proc. verlangt.

Die salpetersaure Mutterlauge, aus welcher das Sarkinsilbersalz herauskrystallisirt ist, liefert nach dem Uebersättigen mit Ammon einen flockigen, gelbgefärbten Niederschlag von Xanthinsilberoxyd, aus welchem nach dem Auswaschen, durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, salpetersaures Xanthin gewonnen wurde, das nach dem Verdunsten in kleinen mikroskopischen Krystallgruppen zurückblieb. Auf dem Platindeckel mit Salpetersäure eingedampft, nahm der gelbe Rückstand nach dem Behandeln mit Natronlauge eine gelbrothe Farbe an und zeigte bei darauf folgendem Erhitzen die schönste, das Xanthin charakterisirende violettrothe Färbung.

Zur Bestimmung der Löslichkeit des salpetersauren Sarkinsilberoxyds in Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. wurden abgewogene Mengen der chemisch reinen Verbindung in der kochenden Säure gelöst und die nach 24stündigem Stehen ausgeschiedene Verbindung auf einem mit Salpetersäure ausgewaschenen, getrockneten und gewogenen Filter gesammelt. Nach gründlichem Auswaschen wurde bei 100° getrocknet und gewogen.

I. 0,1099 Grm. salpetersaures Sarkinsilberoxyd wurden in 55 CC. Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. kochend gelöst. Wieder erhalten wurden 0,0975 Grm., es blieben also gelöst 0,0124 Grm.

II. 0,1440 Grm. in 55 CC. Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. gelöst ergaben wieder 0,1321 Grm. Es blieben also gelöst 0,0119 Grm.

III. 0,1451 Grm. in 55 CC. Salpetersäure gelöst ergaben wieder 0.1328 Grm. Es blieben also gelöst 0,0123 Grm.

55 CC. Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. lösen demnach im Mittel von diesen 3 Bestimmungen 0,0122 Grm.; je 1 CC. also 0,0002228 Grm. — 1 Gewichtstheil des salpetersauren Sarkinsilbersalzes verlangt demnach zur Lösung 4960 Gewichtstheile Salpetersäure von 1,1 spec. Gewicht.

Diese Löslichkeitsbestimmungen sollten bei den quantitativen Sarkinbestimmungen zur Correctur dienen, allein es zeigte sich, wie aus Folgendem hervorgeht, dass die Löslichkeit des Sarkinsilbersalzes in Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. auf ein Minimum sinkt, wenn sich genannte Verbindung aus einer Salpetersäure ausscheidet, die überschüssiges Silberoxyd enthält. Dieses ist aber schon der Fall, wenn das salpetersaure Sarkinsilberoxyd: $C_{10}H_4N_4O_2 + AgO,NO_5$, durch Auflösen von Sarkinsilberoxyd $C_{10}H_4N_4O_2 + 2\,AgO$ in Salpetersäure dargestellt wird, wobei je 1 Atom Silberoxyd in Lösung bleibt.

Aus chemisch reinem salpetersaurem Sarkinsilberoxyd wurde nun zunächst nach Strecker's*) Methode reines Sarkin dargestellt. Die fein zerriebene salpetersaure Verbindung wurde zu diesem Zweck durch längeres Digeriren in der Wärme mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbersalpeter von der Salpetersäure befreit, dann auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser gründlich ausgewaschen. Die noch feuchte Verbindung wurde darauf in kochendem Wasser vertheilt und in der Kochhitze durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das farblose Filtrat lieferte nach dem Erkalten schneeweisse krystallinische Krusten von reinem Sarkin und nach weiterem Eindampfen den Rest. Zur quantitativen Bestimmung als salpetersaures Sarkinsilberoxyd wurden abgewogene Mengen des reinen Sarkins in wenig Wasser suspendirt und durch allmählichen Zusatz von Ammon gelöst. Die verdünnte Lösung wurde jetzt mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt und der entstandene flockige Niederschlag nach einigen Stunden auf einem glatten Filter gesammelt und mit

*) Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 108, p. 141.

schwach ammonhaltigem Wasser gründlich ausgewaschen. Darauf wurde das Filter durchstossen und der Niederschlag mit Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. in ein Kölbchen gespritzt, nach weiterem Zusatz von Salpetersäure kochend gelöst und das nach 12 Stunden ausgeschiedene salpetersaure Sarkinsilberoxyd auf einem mit Salpetersäure ausgewaschenen, getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, gründlich ausgewaschen, schliesslich bei 100° C. getrocknet und gewogen.

I. 0,1496 Grm. reines Sarkin ergaben auf angegebene Weise behandelt 0,3315 Grm. blendend weisses salpetersaures Sarkinsilberoxyd und da dieses nach der Formel $C_{10}H_4N_4O_2 + AgO, NO_5$ 44,45 Proc. Sarkin enthält, so wurden 0,1474 Grm. entsprechend 98,5 Proc. wieder erhalten. Zur Lösung des Sarkinsilberoxyds wurden 95 CC. Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. benutzt, die nach den obigen Löslichkeitsbestimmungen (95 $\times$ 0,0002218) 0,0211 Grm. salpetersaures Sarkinsilberoxyd lösen. Wollte man hiernach die oben direct gefundene Menge corrigiren, so würden sich 0,1567 Grm. Sarkin ergeben und mithin das Resultat um 0,0071 Grm. zu hoch ausfallen.

II. 0,195 Grm. reines Sarkin wurden genau ebenso behandelt. Erhalten wurden 0,434 Grm. salpetersaures Sarkinsilberoxyd, entsprechend 0,1929 Grm. Sarkin = 98,9 Proc. Zur Lösung hatten 140 CC. Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. gedient.

III. 0,1068 chemisch reines Sarkin von einer anderen Darstellung ergaben bei gleicher Behandlung 0,2354 Grm. salpetersaures Sarkinsilberoxyd, entsprechend 0,1046 Grm. Sarkin = 97,9 Proc.

Aus diesen Bestimmungen geht unzweifelhaft hervor, dass das salpetersaure Sarkinsilberoxyd in Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. weniger löslich ist sobald es sich aus einer Lösung von Sarkinsilberoxyd ausscheidet. Das im letzteren Falle aus dem Sarkinsilberoxyd austretende, in der Salpetersäure zurückbleibende Silberoxyd kann hiervon wohl allein nur die Ursache sein. Einige zu diesem Zweck direct angestellte Versuche lieferten den Beweis.

I. 0,1244 Grm. chemisch reines, wiederholt aus Salpetersäure unkrystallisirtes salpetersaures Sarkinsilberoxyd wurden in 80 CC. Salpetersäure von 1,1 spec. Gew., der einige CC. Silbersalpeterlösung zugesetzt waren, gelöst. Die beim Erkalten sich rasch ausscheidende Verbindung wurde nach 18 Stunden gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Es resultirten 0,1232 Grm., entsprechend 99 Proc.

II. 0,1293 Grm. der Silberverbindung wurden mit Zusatz von etwas Silbersalpeter ebenso behandelt und wieder erhalten 0,1278 Grm., entsprechend 98,8 Proc.

III. 0,1364 Grm. von demselben Silbersalz wurden ohne Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd in Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. gelöst und die ausgeschiedene Verbindung nach 18 Stunden gesammelt. In diesem Falle wurden nur 0,1215 Grm. wiedererhalten, es blieben mithin in der Salpetersäure 0,0149 Grm. gelöst. Das salpetersaure Filtrat gab auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd keine Trübung, allein nach dem Uebersättigen mit Ammon schied sich die in Lösung gebliebene Menge in weissen Flocken aus.

Somit steht fest, dass die Löslichkeit des salpetersauren Sarkinsilberoxyds bei Gegenwart von überschüssigem Silberoxyd in Salpetersäure sehr gering ist, so dass bei quantitativen Bestimmungen, wenn das Sarkin als Sarkinsilberoxyd abgeschieden wurde, eine Correctur nach der Löslichkeit der salpetersauren Silberverbindung umgangen werden kann.

Die quantitative Bestimmung des Sarkins im Muskelfleisch kann nun gleichzeitig mit der Kreatinbestimmung ausgeführt werden. Aus 250 bis 500 Grm. möglichst fein zerhacktem Fleisch stellt man zunächst nach dem von mir bei der quantitativen Bestimmung des Kreatins befolgten Verfahren*), einen wässerigen Auszug dar, coagulirt das Albumin durch Aufkochen und fällt das erkaltete, klare Filtrat vorsichtig mit Bleiessig aus. Ein Ueberschuss der Bleilösung ist hierbei möglichst zu vermeiden, was auch, da sich der entstandene Niederschlag recht gut absetzt, mit Leichtigkeit zu erreichen ist. Die Flüssigkeit wird darauf sogleich abfiltrirt, der Niederschlag ein- bis zweimal ausgewaschen und aus dem Filtrat durch einige Blasen Schwefelwasserstoff der geringe Bleiüberschuss gefällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist jetzt wasserhell und liefert, wenn das Eindampfen mit der von mir a. a. O. empfohlenen Vorsicht ausgeführt wird, einen höchstens schwach gelblich gefärbten 5 bis 10 CC. betragenden Rückstand, aus welchem das Kreatin leicht und fast vollständig herauskrystallisirt. Die quantitative Bestimmung des Kreatins geschieht dann wie bekannt. Die von dem Kreatin abfiltrirte Mutterlauge vereinigt man mit dem zum Auswaschen benutzten Alkohol, verjagt letzteren mit Vorsicht auf dem Wasserbade und verdünnt darauf die Mutterlauge auf 100 bis 150 CC. mit Wasser. Der so erhaltenen, schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit setzt man Ammon bis zur stark alkalischen Reaction zu und fällt nun das vorhandene Sarkin und Xanthin durch eine

*) a. a. O. p. 26.

ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Den entstandenen, gelblich gefärbten, flockigen Niederschlag lässt man gut absitzen, wäscht denselben ein- bis zweimal mit schwach ammonhaltigem Wasser durch Decantation aus, bringt ihn darauf auf ein glattes gut filtrirendes Filter und vollendet das Auswaschen. Ist dieser Punkt erreicht, so stösst man das Filter durch, spritzt den Niederschlag mit kalter Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. in ein Kölbchen, erhitzt zum Kochen und setzt so lange weitere Salpetersäure zu, bis in einer der Kochhitze nahen Temperatur alles zu einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit gelöst ist. Häufig bleiben hierbei einige, leicht als Chlorsilber zu erkennende Flocken zurück, man lässt diese absitzen, giesst die klare Flüssigkeit in ein Becherglas ab, erwärmt das zurückbleibende Chlorsilber noch einmal mit etwas Salpetersäure und filtrirt diese durch ein kleines Filterchen zu der ersterhaltenen Hauptflüssigkeit. Nach 6stündigem Stehen bringt man das auskrystallisirte, fast vollständig farblose salpetersaure Sarkinsilberoxyd auf ein mit Salpetersäure ausgezogenes, getrocknetes und gewogenes Filter und wäscht mit kaltem Wasser so lange aus bis das Filtrat absolut nicht mehr sauer reagirt und durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird. Das Filter mit Inhalt wird schliesslich bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Das gefundene salpetersaure Sarkinsilberoxyd wird auf reines Sarkin berechnet; 100 Th. der Silberverbindung enthalten 44,45 Grm. Sarkin.

Die von dem salpetersauren Sarkinsilberoxyd abfiltrirte Salpetersäure gibt nach dem Uebersättigen mit Ammon einen gelblich gefärbten flockigen Niederschlag von Xanthinsilberoxyd, aus welchem sich leicht reines Xanthin mit seinen charakteristischen Eigenschaften darstellen lässt. In den allermeisten Fällen ist das nach dem obigen Verfahren erhaltene salpetersaure Sarkinsilberoxyd frei von der entsprechenden Xanthinverbindung, da diese in Salpetersäure ungleich löslicher ist und überdiess das Xanthin im Muskelfleisch in ungleich geringerer Menge als das Sarkin enthalten ist. Sollten jedoch, wie dieses z. B. bei der Milz der Fall ist, beide Körper etwa in gleicher Menge vorhanden sein oder gar das Xanthin überwiegen, so fällt mit der Sarkinverbindung auch gleichzeitig etwas salpetersaures Xanthinsilberoxyd nieder. In diesem Falle reagirt das Waschwasser unendlich lange sauer und gibt mit Salzsäure ebenso lange eine schwache Trübung, da das beigemischte salpetersaure Xanthinsilberoxyd durch Wasser allmählich unter Verlust von Salpetersäure und Silberoxyd zersetzt wird. Hierdurch verräth sich eine Xanthinbeimischung sogleich, es bleibt dann

nichts weiter übrig als die gemischten Verbindungen noch einmal aus ziemlich viel heisser Salpetersäure, diesmal aber unter Zusatz einiger CC. Silberlösung, umzukrystallisiren. Beim Muskelfleisch habe ich diesen Umweg bei richtiger Ausführung niemals nöthig gehabt, wohl aber bei der Milz, in welcher das Xanthin, wenn nicht in grösserer, so doch in gleicher Menge wie das Sarkin enthalten ist. Wie genau sich das Xanthin nach dem angegebenen Verfahren neben dem Sarkin bestimmen lässt, werde ich durch weitere Versuche festzustellen suchen.

Ich lasse nun einige Bestimmungen im Muskelfleisch folgen:

495 Grm. mageres fein gehacktes Rindfleisch lieferten genau nach der angegebenen Methode behandelt 0,901 Grm. bei 100° C. getrocknetes Kreatin, entsprechend 0,207 Procent krystallisirtem. Die von dem Kreatin abfiltrirte Mutterlauge wurde auf 225 CC. verdünnt und davon je 70 CC. (entsprechend 154 Grm. Fleisch) zur Sarkinbestimmung genommmen. Erhalten wurden 0,0761 Grm., 0,0765 Grm. und 0,0781 Grm. salpetersaures Sarkinsilberoxyd; entsprechend 0,0220 Proc. — 0,0221 Proc. und 0,0225 Proc. Sarkin. — Zu demselben Resultat gelangte Strecker*), derselbe fand in Rindfleisch 0,022 Proc. Sarkin.

202 Grm. Rindfleisch lieferten 0,1262 Grm. salpetersaures Sarkinsilberoxyd, entsprechend 0,0277 Proc. Sarkin.

107,5 Grm. Rindfleisch gaben 0,039 Grm. Silbersalz, entsprechend 0,0161 Proc. Sarkin.

500 Grm. Rindfleisch gaben 0,301 Grm. Silbersalz, entsprechend 0,0267 Proc. Sarkin.

107 Grm. Rindfleisch gaben 0,042 Grm. Silbersalz, entsprechend 0,0174 Proc. Sarkin.

Scherer**) erhielt aus 40,32 Kilogrm. Pferdefleisch 5,694 Grm. reines Sarkin, entsprechend 0,014 Proc.

175 Grm. stark mit Trichinen durchsetztes Kaninchenfleisch lieferten 0,1045 Grm. Silbersalz, entsprechend 0,0266 Proc. Sarkin.

500 Grm. Ochsenmilz lieferten in gleicher Weise wie das Muskelfleisch behandelt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Salpetersäure unter Zusatz von Silberlösung 0,172 Grm. salpetersaures Sarkinsilberoxyd; entsprechend 0,0153 Proc. Sarkin. Wie schon oben

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd 108, p. 137.

**) Ebendaselbst Bd. 112, p. 263.

bemerkt, enthielt die Milz ebensoviel, wenn nicht mehr Xanthin, welches sich aus der salpetersauren Mutterlauge des Sarkinsilbersalzes nach dem Uebersättigen mit Ammon in gelben Flocken massenhaft ausschied.

30 Grm. Liebig'sches Fleischextract aus der Fabrik von Dr. Bücking in Heidelberg wurden in $^{3}/_{4}$ Liter Wasser gelöst und diese Lösung mit Bleiessig gefällt. Die von dem überschüssig zugesetzten Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit wurde bis auf 200 CC. verdunstet, darauf mit Ammon versetzt und schliesslich mit einer ammoniakalischen Silberlösung gefällt. Aus dem entstandenen Niederschlage wurden nach dem oben angegebenen Verfahren 0,40 Grm. reines salpetersaures Sarkinsilberoxyd gewonnen, so dass ein Pfund dieses Extractes also 2,96 Grm. reines Sarkin geliefert haben würde. Die von dem ausgeschiedenen Sarkinsilbersalz abfiltrirte Salpetersäure gab auf Zusatz von Ammon eine ziemlich starke Fällung von Xanthinsilberoxyd.

Die hier beschriebene Behandlung der Fleischflüssigkeit und des Fleischextractes mit Bleiessig und einer ammoniakalischen Silberlösung ist auch für die Darstellung grösserer Mengen von Sarkin und Xanthin die zweckmässigste, und da man schliesslich alles Silber als Schwefelsilber wieder erhält, jedenfalls auch das billigste Verfahren. Mit grösster Leichtigkeit erhält man nach der angegebenen Methode chemisch reines salpetersaures Sarkinsilberoxyd, welches durch Digeriren mit einer ammoniakalischen Silberlösung von der Salpetersäure befreit wird und schliesslich, in kochendem Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, absolut reines Sarkin liefert.

Chemisch-analytische Beiträge.

Von

C. D. Braun.

Zweite Abhandlung.

1. Zur Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs in einigen Sauerstoffsäuren und Metalloxyden, eine Methode von vielfacher Anwendbarkeit.

Die Methode zur Bestimmung der Salpetersäure, welche ich vor bald sieben Jahren beschrieben habe *), sollte vorzüglich zur Salpeterprüfung verwendbar sein. Zu demselben Zweck sind in den letzten Jahren noch eine Reihe von Methoden bekannt geworden, welche auf einfachere Art zum Ziele gelangen wollen, jedoch wie mir scheint zum Theil auf Kosten der Genauigkeit der Bestimmung. Ich will hier nur kurz anführen, dass bei der Bestimmung der Salpetersäure im Rohsalpeter „durch Wägung des Verlustes," welchen man beim Glühen des Salzes mit Kieselsäure etc. erhält, unter Umständen jedenfalls fehlerhafte Resultate erlangt werden müssen; diess wird dann z. B. der Fall sein, wenn der Salpeter Chloralkalien, organische Substanzen, Ammonsalze und kohlensaures Alkali enthält.

Unter diesen Verhältnissen verdient daher die Differenz-Methode, wie ich sie kurzweg nennen will, so einfach sie ist, leider keine Empfehlung. Dass sie aber auf reinen Salpeter angewandt, brauchbare Resultate liefert, haben die Versuche von Fresenius gezeigt. Letzterer, wie auch H. Rose, haben über die Brauchbarkeit der verschiedenen Methoden der Salpetersäurebestimmung umfassende Untersuchungen angestellt **), so dass ein specielleres Eingehen auf diesen Gegenstand irrelevant erscheint.

Die von mir a. a. O. beschriebene Methode zur Salpetersäurebestimmung beruht auf Messung der Eisenmenge, welche durch die Salpetersäure in Eisenoxyd umgewandelt wird, und da diese in aequivalentem Verhältniss zu dem in Action tretenden Sauerstoffquantum der

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 81, p. 421.

**) Fresenius, diese Zeitschrift Bd. 1, p. 32 u. 180; Rose, ebendaselbst p. 304

Salpetersäure steht, also auf Messung des wirksamen Sauerstoffs derselben. Ich will letzteren in der Folge mit Θ'' bezeichnen.

Diess Verfahren basirt daher auf einem, von dem von Pelouze*) schon lange empfohlenen, wesentlich verschiedenen Princip; es hat mit diesem nur das gemein, dass dabei Eisenoxydulsalz in Anwendung kommt, welches von Gossart**) überhaupt zuerst zur Salpeterprüfung empfohlen worden ist. Da ich im Verlaufe der Zeit wiederholt Gelegenheit hatte meine früher empfohlene Methode zu prüfen und deren Licht- und Schattenseiten genau kennen zu lernen, sowie die letzteren in die ersteren möglichst zu verwandeln, so halte ich es für zweckmässig, die Methode der wirksamen Sauerstoffbestimmung, welche nicht allein für Salpetersäure und salpetrige Säure, sondern auch für Chlorsäure, Ueberchlorsäure und verschiedene Metalloxyde etc. anwendbar ist, hier ausführlich zu besprechen. Man wird aus den weiter unten angeführten Untersuchungen ersehen, dass sie in ihrer jetzigen Form auf wissenschaftliche Schärfe Anspruch zu machen berechtigt ist.

1. *Feststellung der Titrirflüssigkeiten.*

Zur Bestimmung des Eisenoxydes dient unter Zuziehung von Jodkalium das unterschwefligsaure Natron. Da ich die Titrirung dieses schätzbaren Körpers in der ersten Abhandlung meiner Beiträge zur chemischen Analyse***) ausführlich erörtert habe, so will ich, um Weitläufigkeiten zu vermeiden, einfach darauf verweisen. Für die Salpetersäurebestimmung und insbesondere, wenn sehr geringe Mengen derselben noch bestimmt werden sollen, und ein möglichst hoher Grad von Genauigkeit beansprucht wird, bedient man sich am besten zweier

*) Ann. de chim. et de phys. 3me sér. T. XX, p. 133; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 40, p. 324.

**) Im ersten Hefte der Compt. rend. vom Jahre 1847 theilt Gossart das Verfahren mit, um auf volumetrischem Wege den Salpetersäuregehalt des Salpeters mittelst titrirter Eisenvitriollösung zu ermitteln; es wird hiervon so lange hinzugefügt bis mit Ferrocyankalium keine Blaufärbung mehr entsteht. — Im Jahre 1861 bespricht F. Mohr (Dingl. polyt. Journ. Bd. 160, p. 219) die gleiche Methode mit der Abänderung, dass er das zur Erkennung der Endreaction dienende Ferrocyankalium weglässt, und an dessen Stelle so lange von der Eisenlösung hinzusetzt bis sich die Flüssigkeit bleibend bräunlich färbt

***) Diese Zeitschrift Bd. 3, p. 452.

Lösungen von unterschwefligsaurem Natron, nämlich einer stärkeren und einer schwächeren.

Erstere erhält man durch Auflösen von circa 12 Grm. des kryst. Salzes in Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit; letztere indem man etwa die Hälfte der vorigen Menge in Wasser zu einer gleichen Flüssigkeitsmenge auflöst. Die Anzahl Kubikcentimeter der Lösung, welche einer bestimmten Menge Sauerstoff entsprechen, notirt man zweckmässig gleich an der Aufbewahrungsflasche. Bedeutet a die Anzahl Kubikcentimeter, welche der Menge x Eisen entsprechen, so ergibt sich die Quantität des wirksamen Sauerstoffs nach der Gleichung;

$$a = \frac{x}{7}, \text{ denn } 4\,Fe_2\Theta + \Theta_2 = 2\,Fe_4\Theta_3.$$

Kennt man daher a und x, so erhält man die entsprechende Menge Salpetersäure nach der Gleichung $a = \frac{x}{7} \;.\; 2{,}25$, worin der Coëfficient 2,25 das Molekulargewicht des Salpetersäureanhydrits, dividirt durch die Menge des darin enthaltenen wirksamen Sauerstoffs, ausdrückt. Die Menge der salpetrigen Säure resultirt auf gleiche Art; es ist $a = \frac{x}{7} \;.\; 4{,}75$. — Zur Bequemlichkeit der Rechnung notirt man die Quantität von Θ'', welche von 100 CC. der unterschwefligsauren Natronlösung angezeigt werden.

Bestimmung von salpetriger Säure und Salpetersäure neben einander.

Da die Salpetersäure und die salpetrige Säure auf eine gleiche Menge (30 Gewichtsthle.) Stickoxyd verschiedene Mengen Sauerstoff (Θ'') enthalten, so die erstere 20 und die letztere 60 Gewichtsthle., so erhält man eine Differenz 60 — 20 = 40, welche in derselben Proportion zu dem Molekulargewicht der salpetrigen Säure ($N_2\Theta_3 = 76$) steht, wie die Differenz aus der Summe der salpetrigen Säure und Salpetersäure, minus des Gesammtgehaltes an Θ'' (berechnet auf Salpetersäure) zu der gesuchten Menge salpetriger Säure. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse berechnet sich der Procentgehalt an salpetriger Säure (s) in einem Gemenge oder einer Verbindung von salpetriger Säure und Salpetersäure nach der Gleichung,

$$(1) \quad s = \frac{100}{s''}\left[1{,}9\left(s'' - \frac{n \,.\, v}{100}\right)\right], \text{ worin}$$

s'' die Summe der salpetrigen Säure und Salpetersäure, enthalten in 100 Thln. Substanz,

n die Menge Salpetersäure, welche 100 CC. der unterschwefligsauren Natronlösung, und
v die verbrauchten CC. derselben bedeuten. Der Procentgehalt an Salpetersäure s' ist hiernach s' = s'' — s.

Bestimmung von salpetriger Säure oder Salpetersäure neben Metalloxyd.

Ist ein Oxyd, welches wirksamen Sauerstoff enthält, gleichzeitig neben Salpetersäure zu bestimmen, so ermittelt man in einer abgewogenen Quantität den Gesammtgehalt an wirksamem Sauerstoff, berechnet diesen für 100 Thle. Substanz und findet dann den Gehalt an Salpetersäure in Procenten nach folgender Formel:

$$(2) \qquad x = \frac{\beta(\alpha \Theta'' - a\gamma)}{\gamma(\alpha - \beta)}.$$

Hierin bedeutet:

a = Procentgehalt der Substanz an Metalloxyd und Stickstoffsäure.

α = Molekulargewicht des Metalloxydes, welches 1 Atom Θ'' enthält.

β = die Salpetersäuremenge, welche zu der in α enthaltenen Sauerstoffmenge in demselben Verhältnisse steht wie ⅓ Mol. Stickoxyd + 1 Atom Θ'' : 1 Atom Θ''; β wird sonach ausgedrückt durch $\frac{N_2\Theta_2}{3} + \Theta = 36$.

γ = Atomgewicht des Sauerstoffs = 16 *).

Θ'' = Procentgehalt an wirksamem Sauerstoff.

Soll neben dem 1 Atom Θ'' enthaltenden Sesquioxyd oder Metalloxyd überhaupt, salpetrige Säure bestimmt werden, so verfährt man bei der Berechnung ganz in gleicher Weise, setzt jedoch für β den Werth 76.

Bestimmung von Salpetersäure, salpetriger Säure und Metalloxyd neben einander.

Aus der Kenntniss des wirksamen Sauerstoffquantums allein können diese drei Körper direct nicht neben einander festgestellt werden, jedoch lässt sich diess, sobald man weiss, in welchem atomistischen

*) Das Atomgewicht des Sauerstoffs ist hier wie in der Folge = 16 gesetzt; es kann dasselbe natürlich auch als Molekulargewicht bezeichnet werden, sobald man dasselbe zwei „alten Atomen" (Wasserstoff = 0,5) gleichsetzt.

Verhältnisse einer der Bestandtheile zu dem anderen in der Verbindung steht, bewirken. Zu dem Zweck nimmt man eine besondere Bestimmung des Metalloxydes vor, und subtrahirt dessen Menge von der Summe der Gewichtstheile Metalloxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure; den Rest berechnet man auf salpetrige Säure nach der Formel (1), Seite 44.

Die Bestimmung der wirksamen Sauerstoffmenge kann jedoch auch dazu dienen, um die Metalloxydbestimmung zu controliren. Man hat auf diese Weise drei Unbekannte zu berechnen und bedarf dazu bekanntlich dreier Gleichungen, wovon zwei sich durch einfache Ueberlegung ergeben, die dritte — eine Bedingungsgleichung — aus der Kenntniss des atomistischen Verhältnisses abzuleiten ist.

Als Berechnungsart kann z. B. folgende gewählt werden:

Es sei:

a = 100 Thle. der Substanz, die ausser den genannten drei Körpern keinen anderen enthalten darf oder deren Summe durch weitere Analyse in 100 Thln. bekannt ist.

x die gesuchte Menge Metalloxyd in Procenten.

y » » » salpetriger Säure in Procenten.

z » » » Salpetersäure in Procenten.

$\frac{\alpha}{A} = q$ der Quotient aus dem Atomgewicht des Sauerstoffs (α), dividirt durch das Molekulargewicht des Metalloxydes (A), welches 1 Atom Θ'' enthält (z. B. Eisenoxyd, Manganoxyd, Kobaltoxyd etc.)

$\frac{\alpha}{A'} = q'$ der Quotient, erhalten durch Division des Atomgewichts vom Sauerstoff mit dem Molekulargewicht der salpetrigen Säure.

$\frac{\alpha}{A''} = q''$ der Quotient, erhalten durch Division des Atomgewichts des Sauerstoffs mit dem $^1/_3$ Molekulargewicht der Salpetersäure (= 36).

x und y stehe in dem atomistischen Verhältnisse wie 1 : 1; man kann sonach x aus der Gleichung eliminiren, indem man dafür seinen Werth setzt, z. B. ausgedrückt durch eine bestimmte Menge von y. Ist das Molekulargewicht von y in dem Molekulargewicht von x n-mal enthalten, und ist n . y = r, so ist die Menge Salpetersäure gegeben durch die Formel:

$$(3) \qquad z = \frac{\Theta'''(r+1) - a(qr+q')}{q''(r+1) - (qr+q')}.$$

$$a) \quad y = \frac{\beta[\alpha\Theta'''' - \gamma(a-z)]}{\gamma(\alpha-\beta)}.$$

$$b) \quad x = (a - z) - y.$$

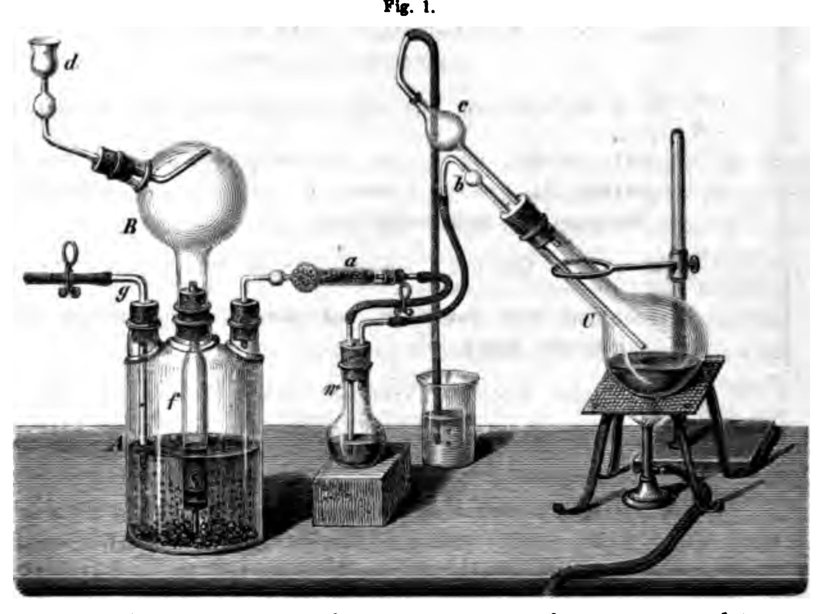
In der Gleichung für y hat man den Werth für Θ'''' festzustellen, der sich ergibt, indem man den Procentgehalt an Salpetersäure mit 0,4444.... multiplicirt, und das Product von dem Werth Θ''' abzieht.

2. *Ausführung der Bestimmung.*

Bestimmung von salpetriger Säure und Salpetersäure, sowie Bestimmung von Metalloxyd im Allgemeinen.

In einen etwa $^1/_4$ — $^1/_2$ Liter fassenden Kolben (*C* Fig. 1) bringt man eine ungefähr abgewogene Menge von Clavierdraht. Dieselbe betrage das sechs- bis achtfache von der zur Untersuchung dienenden

Fig. 1.



Menge Substanz. Hat man Salpeter zu untersuchen, so verwendet man davon 100—150 Mgrm. Zu dem Eisendraht fügt man jetzt 30—50 CC. Salzsäure (1,12 spec. Gew.) und verschliesst den Kolben durch einen

zweifach durchbohrten Kautschukstopfen, der in seiner einen Durchbohrung eine Glasröhre *b* trägt, die bis etwa zwei Zoll von dem Niveau der Flüssigkeit entfernt, in den Kolben einmündet. Die zweite Röhre *c* endigt kurz unterhalb des Stopfens; sie ist oben mit einer kleinen Kugel versehen und stumpfwinkelig umgebogen. Dieselbe lässt sich leicht aus einer Kugelpipette des Handels darstellen. Der Kolben wird auf ein Netzblech*) gestellt und durch die Röhre *b* mittelst eines besonderen Apparates, dessen detaillirte Beschreibung die Anmerkung gibt **), gereinigte Kohlensäure eingeleitet. Man erwärmt nun gelinde so lange bis das

---

*) Vergl. diese Zeitschrift Bd. 4, p. 78.

**) Zur Entwicklung von Kohlensäure, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff empfehle ich den links in Fig. 1 abgebildeten Apparat. Derselbe ist eine Modification des alten Kipp'schen Apparates und hat einige Vorzüge vor dem von J. Röllig vor einiger Zeit (diese Zeitschrift Bd. 2, p. 34) beschriebenen Apparate. Auf eine Woulf'sche Flasche mit drei weiten Tubus wird auf den mittleren derselben mittelst eines einmal durchbohrten guten Korkes eine tubulirte Vorlage aufgesetzt. In den oberen Tubus derselben mündet durch einen Stopfen die gebogene, mit einer kleinen Kugel versehene Trichterröhre *d*. Der in den Kugelraum hineinragende Röhrentheil berührt beinahe die obere Wandung der Vorlage. Die Communication zwischen *A* und *B* wird durch eine etwa 1¾ Centim. weite Röhre *f* hergestellt, welche oben so weit ausgezogen ist, dass der durch den Kork steigende Theil etwa 0,5 Centim. weit ist. Der in der Flasche *A* befindliche Theil ist unten durch einen Korkstopfen geschlossen, der in seiner Durchbohrung eine etwa 0,5 Cm. weite offene Glasröhre enthält, die oben kreisförmig umgebogen ist, wie beistehende Figur 2 zeigt. Wie aus der Figur oben S. 47 hervorgeht, befindet sich im einen Tubus der Woulf'schen Flasche eine am dünneren Röhrenende rechtwinkelig umgebogene sogen. Chlorcalciumröhre *a*, die mit zwei Kugeln versehen ist. Will man den Apparat zur Entwicklung von Wasserstoffgas benutzen, welches bei analytischen Bestimmungen jetzt vielfach angewandt wird, so ist es zweckmässig, die grössere Kugel mit Baumwolle zu füllen, darauf einen Asbestpfropf zu setzen und dann einige Stückchen Aetzkalis folgen zu lassen. Hierauf schiebt man nun wieder einen Asbestpfropf und schliesst die Röhre durch einen mit einer dünnen Glasröhre versehenen Korkstopfen. Durch das Aetzkali soll hauptsächlich bewirkt werden, dass das Schwefelwasserstoffgas, (welches, wenn auch in geringer Menge, bei analytischen Arbeiten jedoch häufig störend, dem Wasser-

Fig. 2.



Eisen gelöst ist, und lässt dann die in einem kleinen Röhrchen abgewogene Substanz, nachdem man den Stopfen mit seinen Röhren ent-

stoffgase in der Regel beigemengt ist, sobald man letzteres aus käuflichem Zink und gewöhnlicher Schwefelsäure des Handels entwickelt), zurückgehalten wird. Beim Arbeiten mit Kohlensäure, wie z. B. in unserem Falle hier, füllt man die Röhre *a* mit Bimssteinstücken und lässt das Gas dann noch durch eine kleine mit Schwefelsäure zu $^1/_3$ angefüllte Trockenflasche *w* passiren, um die Stärke des Stromes beurtheilen und reguliren zu können.

Bei der Füllung des Apparates verfährt man nun in der Weise, wenn z. B. Kohlensäure entwickelt werden soll, dass man die Röhren *a* und *g* mit ihren Korken entfernt und durch die Tuben haselnussgrosse Stückchen Marmor einträgt und darauf eine Mischung von 5 Thln. Wasser und 1 Thl. roher Salzsäure eingiesst. Es werden hierauf die Röhren *a* und *g* (letztere ohne Quetschhahn) mit ihren Stopfen fest aufgesetzt. Die Entwickelung ist bei der Säuremischung von angegebener Concentration eine mässig heftige. Schliesst man nun die Röhre *a* und *g* ab, so wird die Flüssigkeit durch *f* in den Raum *B* getrieben, wobei in dem Maasse, als dieselbe aufsteigt, die Luft bei *d* austritt. Nach wenigen Minuten ist der Raum *A* ganz mit Kohlensäure angefüllt und letztere durch die Vorrichtung *f* (Fig. 1 und 2) hydraulisch abgesperrt. Um den Druck der Atmosphäre auf die Flüssigkeit in *B* unwirksam zu machen, sofern man den Apparat gefüllt einige Zeit aufbewahren will, so schliesst man die Oeffnung bei *d* durch einen Kautschukstopfen, dreht die Trichterröhre um 180° und lässt den gebogenen Theil derselben somit in die Flüssigkeit eintauchen. Bei dieser Art der Einrichtung des Apparates wird das allmähliche Hinabströmen von Flüssigkeit in den Raum *A* ganz aufgehoben und auch das unangenehme „Glucksen“ und „Röcheln“ des Röllig'schen Apparates fast ganz vermieden. Man wähle jedoch nur solche Woulf'sche Flaschen, die einen ganz ebenen Boden besitzen und nicht solche, wie diess bei vielen der Fall, welche nach der Mitte des Bodens zu sich etwas erhöhen. Noch nach Tagen thut der Apparat, sofern überhaupt freie Säure vorhanden ist, vollständig seine Schuldigkeit. Um die allmählich gebildete Salzlösung zu entfernen, verbindet man den Kautschukschlauch bei *g* mit einer längeren Glasröhre und lässt durch Oeffnen bei *d* und Schliessen der Röhren *a* und *d* durch den Gasdruck in *A* ein beliebiges Flüssigkeitsquantum auslaufen. Eine theilweise Entleerung kann einfach auch auf die Art erzielt werden, dass man die Röhren *g* und *a* abschliesst, dagegen die Röhre *d* öffnet und um 180° dreht.

Das Nachgiessen von Säure geschieht in fast allen Fällen durch die zu dem Ende etwas geneigte Röhre *d*. Um jedoch eine Beimischung von atmosphärischer Luft zu dem in *A* angesammelten Kohlensäuregase gänzlich zu vermeiden, ist es in einzelnen Fällen zweckmässig den Nachguss von Säure durch die Röhre *g* zu bewerkstelligen. Zu dem Ende verbindet man den daran befestigten Kautschukschlauch mit einem kleinen Kautschukballon, der mit Salz-

fernt hat, eingleiten, verschliesst rasch wieder und leitet einen kräftigen Kohlensäurestrom ein. Die Flüssigkeit in *C* wird nun allmählich bis zum gelinden Sieden erhitzt und die Röhre *c* mit einem Kautschukschlauch verbunden, welcher in ein mit etwas Natronlauge gefülltes Becherglas eintaucht. um die Salzsäuredämpfe, die bei der Operation reichlich auftreten, unschädlich zu machen. In etwa einer halben Stunde ist die Oxydation zu Ende. Die Farbe der Flüssigkeit ist dann dunkelbraun und das Stickoxydgas in der Regel schon gänzlich ausgetrieben. Um die letzten Spuren hiervon zu entfernen, drückt man die Röhre *b* etwas in den Kolben hinein, so dass sie in die Flüssigkeit eintaucht; es gelingt auf diese Art leicht alles Stickoxydgas durch die Kohlensäure zu verjagen, und die Prüfung mit feuchtem Jodkaliumstärkepapier, welches man für diesen Zweck einen Augenblick über die Mündung der Röhre *c* hält, gibt jetzt keine Bläuung, beziehungsweise keine salpetrige Säure mehr zu erkennen. — Nachdem die Flüssigkeit im Kohlensäurestrom erkaltet ist, spült man dieselbe in eine Viertelliterflasche und füllt diese bis zur Marke mit reinem luftfreiem Wasser an. Von der durch Schütteln gut gemischten Flüssigkeit pipettirt man nun zweimal je 20 oder 30 CC. in mit Glasstöpseln versehene Flaschen, fügt Natronlauge hinzu bis die Flüssigkeit dunkel weingelb erscheint (siehe Seite 67), dann reines (jodsäurefreies) Jodkalium im Ueberschuss, und verfährt nun überhaupt so, wie ich diess früher schon (a. a. O.) bei der Bestimmung des Eisens angeführt habe. Die gefundene Eisenmenge wird nach der früher angegebenen Weise auf wirksamen Sauerstoff etc. berechnet.

3. *Versuchsresultate.*

Zur Begründung der Genauigkeit der Methode könnte ich eine ganze Reihe von Versuchen anführen, die ich zum Theil selbst ausgeführt habe, theils unter meinen Augen wiederholt habe ausführen sehen. Die Mittheilung einiger wird genügen.

---

säure angefüllt ist, und lässt jetzt durch Zusammenpressen desselben seinen Inhalt in den Raum *A* einfliessen. Schliesslich sei noch erwähnt, dass es vortheilhaft ist, den Verbindungsstopfen der Flaschen *A* und *B* einige Minuten lang in geschmolzenes Paraffin zu legen. Man nimmt ihn dann heraus, schabt die rasch sich bildende Paraffinkruste ab und hat nun einen Stopfen, dessen Poren vollständig verstopft sind, und was Dichtigkeit des Schlusses anbelangt, nichts mehr zu wünschen übrig lässt.

Bestimmung der Salpetersäure. Analyse von reinem Kalisalpeter.

1. 125 Mgrm. Salpeter wurden auf angegebene Art auf Eisenchlorür wirken lassen. Von der auf 250 CC. verdünnten Eisenlösung erforderten in drei Versuchen:

50 CC.	der Eisenlösung	15,00 CC.	unterschw. Natron.
50 CC.	» »	14,92 CC.	» »
50 CC.	» »	14,90 CC.	» »
150 CC.	» »	44,82 CC.	» »

Hiernach würden die übrigen
100 CC. noch erfordert haben 29,88 CC.
125 Mgrm. Salpeter 74,70 CC.

Von dem unterschwefligsauren Natron entsprachen 100 CC. 0,27777 . . . Grm. Eisen = 0,0396826 Θ^{v} (y).

Nach der Gleichung $x = \frac{(y \,.\, v)\, 2,25}{a}$ berechnen sich hiernach 53,35 Proc. Salpetersäure.

2. 132,1 Mgrm. Salpeter auf angegebene Art untersucht, gebrauchten:

50 CC.	der Eisenlösung	15,9 CC.	Titrirflüssigkeit.
50 CC.	» »	15,8 CC.	»

Die Gesammtmenge der Eisenlösung erforderte also 79,25 CC., entsprechend 53,56 Proc. Salpetersäure.

3. Von den verschiedenen hier im Laboratorium nach angegegebenem Verfahren ausgeführten Bestimmungen greife ich eine, die mir gerade zur Hand ist, heraus; die Prüfung hatte Herr Julius Schweisgut unternommen.

136,6 Mgrm. Salpeter erforderten, da je 50 CC. der auf 1/4 Liter verdünnten Eisenlösung 16,43 CC. beanspruchten, 82,15 CC. Titrirflüssigkeit. 100 CC. der letzteren repräsentirten 0,03946325 Θ^{v}. Der Salpeter enthielt daher 53,41 Proc. Salpetersäure.

Berechnet:	Gefunden:
53,41 Proc.	53,35; 53,56; 53,41 Proc.

Bestimmung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure nebeneinander.

I. Analyse eines „salpetrigsauren Kalis" des Handels. Das Salz war in Form kleiner Stängelchen, hatte eine rein weisse Farbe und enthielt nur Spuren von kohlensaurem Kali, dagegen wie die unten folgenden Analysen zeigen, einen ziemlich grossen Gehalt an Salpeter. Um eine Controle für die Gehaltsprüfung nach der

Methode der wirksamen Sauerstoffbestimmung zu besitzen wurde das Salz in der Art untersucht, dass man dasselbe ganz in salpetersaures überführte. Aus der Kenntniss der Menge Salpeter, welche eine gewisse Quantität des Nitrits liefert, lässt sich der Gehalt an Salpetersäure und salpetriger Säure leicht berechnen; man erfährt hierdurch zugleich auch die Menge des Kalis, woran die Säuren gebunden sind und ermittelt so durch eine Bestimmung zwei wichtige Factoren zur Berechnung. Die Einzelnheiten der Analyse sind folgende:

1. Von dem durch vorsichtiges Erhitzen von seiner hygroskopischen Feuchtigkeit befreiten Salze wurden 5 Grm. abgewogen und in Wasser zu 500 CC. gelöst. 200 CC. der Lösung wurden mit Salpetersäure behandelt und der erhaltene Kalisalpeter schliesslich in einer Platinschale nach schwachem Glühen gewogen. Man erhielt 2,36 Grm. 1 Grm. des „salpetrigsauren Kalis“ (entsprechend 100 CC. der Lösung) enthielt daher 0,5498 Grm Kali und 1,0000 — 0,5498 = 0,4502 Grm. salpetrige Säure und Salpetersäure.

Bezeichnet nun S das Molekulargewicht des Salpeters, S' das des Kaliumnitrits, k das halbe Molekulargewicht des Kalis, d (= 16) die Differenz, welche man durch Abzug des Molekulargewichts für Salpetrig-Salpetersäureanhydrit $(\overset{\prime}{N}\Theta, \overset{\prime}{N}\Theta_2\}\Theta)$ von dem für Salpetersäureanhydrit $(\overset{\prime}{N}\Theta_2, \overset{\prime}{N}\Theta_2\}\Theta)$ erhält, b die angewandte Menge Substanz, a die in letzterer enthaltene Menge Kali, so ergibt sich der Gehalt an Salpeter (x) aus der Gleichung:

$$x = \frac{S(aS' - bk)}{kd}.$$

Setzt man die Werthe S = 101,11; S' = 85,11; k = 47,11; d = 16; b = 1; a = 0,5498 in die Gleichung ein, so enthielt 1 Grm. des Salzes

$$\frac{101{,}11\ (0{,}5498\ .\ 85{,}11 - 47{,}11)}{47{,}11\ .\ 16} = 0{,}0424\ \text{Grm.}$$

oder = 4,24 Proc. Salpeter. Der Gehalt an Kaliumnitrit ist jetzt = 95,76 Proc.

2. 20 CC. der oben genannten Lösung wurden mit einer im grossen Ueberschuss vorhandenen Lösung von Eisenammoniumsulfat zusammengebracht Der Apparat, welcher zur weiteren Untersuchung verwandt wurde, war im Wesentlichen der auf Seite 47 beschriebene. Der Kolben *C* wurde anfangs vertical gestellt, und die für diesen speciellen Fall mit Salzsäure gefüllte Pipette, welche in die Flüssigkeit eintauchte durch einen Quetschhahn geschlossen. Nachdem der Kolben mit Koh-

lensäure gefüllt war, wurde seine Verbindung mit dem Fläschchen *w* aufgehoben, und nun tropfenweise Salzsäure in die Mischung des Kolbens einfliessen lassen. Die Einwirkung liess man in der gelinde siedenden Mischung vor sich gehen und erhitzte erst dann stärker, als die braune Stickoxyd-Eisenoxydulsalzfarbe verschwunden war und alle Salzsäure sich im Entwicklungskolben befand. Die Pipette wurde nun aus der Flüssigkeit herausgezogen, neuerdings wieder Kohlensäure eingeleitet und dann in der Art weiter verfahren, wie ich diess im Abschnitte 2 dieser Abhandlung auseinander gesetzt habe.

Die erhaltene oxydhaltige Eisenoxydullösung wurde auf 250 CC. mit Wasser verdünnt, 50 CC. davon abgemessen etc. und mit unterschwefligsaurem Natron titrirt.

Es wurden verbraucht:

a) für 50 CC. der Lösung 9,98 CC. unterschw. Natron,
b) » » » » » 9,90 CC. » »

also für 100 CC. : 19,88 CC.,

und für 250 CC. (entsprechend 0,2 Grm. des „salpetrigsauren Kalis") 49,7 CC. unterschw. Natron.

100 CC. der unterschwefligs. Natronlösung repräsentirten 0,04 Grm. Θ'' = 0,09 Grm. Salpetersäure. Aus der in Versuch 1. angeführten Bestimmung ergab sich der Gehalt an salpetriger Säure und Salpetersäure zu 0,4502 in 1 Grm. Substanz, 0,2 Grm. derselben enthalten daher 0,09004 Grm. Nach der Formel (1) Seite 44 berechnen sich somit, da s'' = 0,09004, n = 0,09, v = 49,7 ist:

$$\frac{100}{0,09004}\left[1,9\left(0,09004 - \frac{0,09 \cdot 49,7}{100}\right)\right] = 95,61 \text{ Proc. salpetrig. Sre.}$$

Da 100 Th. des Gemenges von Salpetersäure und salpetriger Säure 95,61 salpetrige Säure enthalten, so sind in 45,02, dem Procentgehalt des „salpetrigsauren Kalis" an beiden Säuren 43,0436 Grm. salpetrige Säure enthalten, entsprechend 96,40 Proc. Kaliumnitrit.

Das „salpetrigsaure Kali des Handels" enthielt daher, untersucht

	nach der ersten Methode:	nach der zweiten Methode:
Kaliumnitrit	95,76	96,40
Salpeter	4,24	3,60
	100,00.	100,00.

II. Analyse des salpetrig-salpetersauren Kobaltipentamins (sog. salpetersaures Xanthokobalt). Im vorher beschriebenen Falle war die salpetrige Säure im Vergleich zur Salpeter-

säure in bedeutendem Ueberschusse vorhanden, den umgekehrten Fall haben wir hier bei der genannten Aminverbindung.

0,21 Grm. Substanz erforderten 44,8 CC. einer unterschwefligsauren Natronlösung von der 100 CC. = 0,09522243 Grm. Θ'' anzeigten. Da die Substanz Kobaltoxyd enthält, dessen wirksamer Sauerstoff hier ebenfalls in Betracht gezogen werden muss, so war eine Kobaltbestimmung vorgenommen worden, welche den Gehalt zu 18,69 Proc. angab. Berechnet man diese Menge auf Pentaminoxyd = 53,47 Proc. und subtrahirt diese von 100, so restiren 46,53 Proc. salpetrige Säure und Salpetersäure. Von 0,21 Grm. gelangten also 0,097713 Grm. zur Bestimmung. Die Titrirung der Eisenlösung geschah in einem Act; es entsprachen dem in 0,112287 Grm. Pentaminoxyd enthaltenen Θ'' 5,62 CC. unterschwefligsaures Natron. Für die angewandte Menge 0,097713 Grm. Salpetersäure und salpetrige Säure waren hiernach 44,80 — 5,62 = 39,18 CC. verbraucht worden. Nach der Gleichung (1) Seite 44 ist der Gehalt an salpetriger Säure daher:

$$x = \frac{100}{0{,}097713}\left[1{,}9\left(0{,}097713 - \frac{0{,}2142504675 \,.\, 39{,}18}{100}\right)\right] = 26{,}77 \text{ Proc.}$$

Salpetersäure war vorhanden 100 — 26,77 = 73,23 Proc.

	Berechnet:	Gefunden:
Salpetersäure	73,97	73,23
Salpetrige Säure	26,03	26,77
	100,00	100,00.

Das Aminsalz enthält im Hundert:

	Berechnet:	Gefunden:
Salpetersäure	34,39	34,10
Salpetrige Säure	12,10	12,43.

Bestimmung von Metalloxyd und salpetriger Säure neben einander. Als Beispiel sei eine Analyse des salpetrigoxalsauren Kobaltipentamins (sog. oxalsaures Xanthokobalt) angeführt.

Da hierbei in der erhaltenen Eisenchloridlösung Kobaltchlorür enthalten war, welches auf die Endreaction bei der Titrirung des ausgeschiedenen Jods mittelst unterschwefligsauren Natrons etwas influiren konnte, so wurde, wie diess auch bei dem vorhergehenden Versuche bei der Feststellung des unterschwefligsauren Natrons geschah, bei der Titration der Normaleisenlösung eine entsprechende Menge Chlorkobaltlösung zugesetzt, und so möglichst gleiche Verhältnisse herbeigeführt.

0,3425 Grm. Substanz erforderten 36,55 CC. einer unterschwefligsauren Natronlösung, von welcher 100 CC. 0,05432 Grm. Θ'' anzeigten. Die Quantität des wirksamen Sauerstoffs in 100 Thln. der

Verbindung ist daher = 5,79. Die Summe der salpetrigen Säure und des Kobaltoxydes ist nach der Theorie in 100 Thln. 43,53. Es wurden daher nach der Gleichung (2) Seite 45, worin a den Werth 43,53, $\alpha = 166$, $\beta = 76$, $\gamma = 16$, $\Theta''' = 5,79$ besitzt:

$$\frac{76\,(166\,.\,5,79 - 43,53\,.\,16)}{16\,(166 - 76)} = 13,97 \text{ Proc.}$$

salpetrige Säure gefunden.

	Berechnet:	Gefunden:
Kobaltoxyd	29,86	29,56
Salpetrige Säure	13,67	13,97
	43,53	43,53.

Bestimmung von Salpetersäure, salpetriger Säure und Metalloxyd neben einander.

Aus einer Reihe von Analysen, die ich früher angeführt habe *), ergibt sich, dass das salpetrig-salpetersaure Kobaltipentamin 20,29 Proc. Θ''' enthält. Nimmt man nun an, es stehe die salpetrige Säure zu dem Kobaltoxyd in dieser Verbindung in dem atomistischen Verhältnisse wie 1 : 1, was sich auch aus der Analyse II. ersehen lässt, so berechnet sich der Gehalt an Salpetersäure (z) nach der Gleichung (3) Seite 47 zu 34,04 Proc. Es ist in dieser Gleichung zu setzen:

$\Theta''' = 20,29$; $r = 2,184$; $a = 73,07$

$q = 0,0963855$

$q' = 0,2105263$

$q'' = 0,4444444$

Der Procentgehalt an salpetriger Säure (y) ist dann nach Formel (3) a, Seite 47 = 12,25 Proc.

Es ist:

$\beta = 76$; $\alpha = 166$; $\gamma = 16$; $\Theta''' = 5,16$; $a - z = 39,03$.

Der Procentgehalt an Kobaltoxyd (x) ist jetzt 26,78; denn x = (73,07 — 34,04) — 12,25 = 26,78, entsprechend 54,20 Kobaltipentaminoxyd.

Das Aminsalz enthält:

	Berechnet:	Gefunden:
Kobaltipentaminoxyd	53,51	54,20
Salpetersäure	34,39	34,04
Salpetrige Säure	12,10	12,25
	100,00	100,49.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 132, p. 33 ff.

4. *Bemerkungen zu den vorhergehenden Methoden.*

In Betreff der Salpetersäurebestimmung ergaben die verschiedenen Versuche, dass diese nach vorstehender Methode ausgeführt sehr befriedigende Resultate liefert. Das Verfahren ist meiner Ansicht nach besonders dazu geeignet, um sehr geringe Mengen von Salpetersäure zu ermitteln, so z. B. in Mineralwassern und Pflanzentheilen *). Die Methode ist ferner empfehlenswerth, wenn salpetrige Säure neben Salpetersäure bestimmt werden soll. Dieselbe ist dann eine indirecte und kann als solche keine absolut genauen Resultate liefern, da bei dieser Art von Analysen die Versuchsfehler ja immer einen erheblicheren Einfluss auf das Resultat der Rechnung ausüben. Verfährt man jedoch bei der Bestimmung genau in der angegebenen Weise und hat man sich mit der Methode überhaupt etwas vertraut gemacht, so werden die Versuchsfehler zu sehr kleinen Grössen herabgedrückt und man erhält, wie die analytischen Belege darthun, brauchbare Angaben.

In einer Abhandlung vom Jahre 1858, titulirt: „über das Verhalten des Eisenchlorids zum Jodwasserstoff," sucht Carl Mohr **) nachzuweisen, dass diejenigen Bestimmungen, welche der Reaction des Eisenchlorids auf Jodkalium zu Grunde liegen, nur mit der grössten Behutsamkeit zu gebrauchen sein werden. Es betrifft diess die Eisenbestimmung von Duflos und die Modification von Streng. Eine eigenthümliche Erscheinung, so sagt der Verfasser, welche diesen Bestimmungen jede Sicherheit wegnimmt, ist das Wiederauftreten der Jodreaction, wenn schon das ausgeschiedene Jod durch das unterschwefligsaure Natron bis zur Entfärbung gemessen war. Jch habe bei der Publication meiner früheren Versuche über die Salpetersäurebestimmung, über Bestimmung des Eisens etc. dieser Abhandlung nicht gedacht, weil sie mir eben auf meine Bestimmungsart keinen Bezug zu haben schien, denn so wie Carl Mohr die Eisentitrirung mit Jodkalium vornimmt, bin ich mit ihm der Ansicht, dass sie mit der grössten Behutsamkeit aufzunehmen, resp. nicht empfehlenswerth ist. Der Verf. spricht in seiner Abhandlung wiederholt vom Verhalten des

*) Bei der Bestimmung sehr geringer Eisenmengen dürfte es empfehlenswerth sein, der zu prüfenden Lösung eine abgemessene Menge Normaleisenlösung zuzusetzen, und das in letzterer enthaltene Eisenquantum dann von dem gefundenen in Abzug zu bringen.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105, p. 53.

Eisenchlorids zu Jodwasserstoff und hat es unternommen einige analytische Belege aufzustellen, um über die Quantitäten Eisenchlorid, welche in fortschreitender Verdünnung der Zersetzung sich entzögen, einige Anhaltepunkte zu gewinnen. Der Verf. hat aber bei seinen Versuchen keinen Jodwasserstoff angewandt, sondern immer Jodkalium, und dass letzteres — das neutrale Salz — nicht identisch mit dem ersteren — einer Säure — ist, versteht sich von selbst. Zusatz einer Säure zu Jodkalium hat der Verf. ebenfalls nicht gebraucht, er hat also immer mit neutralen Lösungen gearbeitet und bei diesen kann der Process nach seinen Angaben verlaufen, bestreiten muss ich diess aber in Bezug auf Jodwasserstoff, welchen er anführt, resp. auf mit Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösungen. Ich werde in einer späteren Abhandlung, wobei die Kenntniss dieses Verhaltens von Interesse ist, speciell hierauf zurückkommen. Da mir in meinen Literaturstudien der Hinweis auf Carl Mohr's Abhandlung wiederholt vor Augen gekommen ist, dessen Angabe aber nur für neutrale, kalte Lösungen ihre Richtigkeit haben, so sah ich mich veranlasst, durch eine eigene Versuchsreihe nochmals zu ermitteln, in wiefern Jodkalium und Eisenchlorid in warmer Lösung aufeinander wirken und ob in der That hierdurch auf das von mir auf Duflos' angegebene Reaction *) gegründete Verfahren irgend ein erheblicher Einfluss ausgeübt werden könne. Diese Versuche habe ich grösstentheils in Gemeinschaft mit Hrn. Jul. Schweisgut ausgeführt.

Es kamen zur Verwendung:

1) Eine neutrale Lösung von Eisenchlorid, welche in 10 CC. 0,1 Grm. Eisen = 0,29 Grm. Fe_2Cl_3 enthielt. (Ich bezeichne diese Lösung mit A.)
2) Eine neutrale Lösung von Eisenchlorid, welche in 10 CC. 0,004 Grm. Eisen = 0,0116 Grm. Fe_2Cl_3 enthielt. Lösung B.
3) Eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron (etwa 6 Grm. kryst. Salz im Liter enthaltend).
4) Festes Jodkalium.
5) Reine Salzsäure von 1,12 spec. Gew.

Die Ausführung der Versuche geschah folgendermaassen. Die Eisenlösung wurde mittelst genauer Pipetten in eine Tincturflasche fliessen gelassen, darauf etwa 1 Grm. Jodkalium und die betreffende Menge

*) Siehe indessen auch Schönbein, Pogg. Ann. (1849) Bd. 78, p. 517.

Wasser hinzugefügt. Die Flasche wurde mit dem passenden Glasstöpsel verschlossen und 15—20 Minuten lang der Temperatur von 50—60° C. ausgesetzt. Das jetzt in Lösung befindliche Jod wurde nach dem Erkalten der Flüssigkeit mit unterschwefligsaurem Natron bis zur Gelbfärbung weggenommen, darauf mit sehr dünnem, nur opalisirendem Stärkekleister versetzt und mit unterschwefligsaurem Natron von grüngelb und blau auf farblos titrirt. Der Endpunkt lässt sich hierbei mit aller Schärfe finden und das Nachbläuen, welches nach einigen Minuten, zuweilen auch gar nicht eintritt, ist für die Bestimmung durchaus unbeachtenswerth.

Folgende Versuche, welche zum Theil mit Zusatz von Säure, zum Theil ohne solchen ausgeführt sind, zeigen, dass der Reductionsprocess des Eisenchlorids durch Jodkalium in der Wärme bei schwach sauren Lösungen ganz constant vor sich geht. In wiefern das Resultat bei Anwesenheit von viel Salzsäure Variationen erleidet, hat Fresenius seiner Zeit durch Versuche belegt, auf die ich hiermit verweise *).

Versuchsreihe I, mit der Eisenlösung A.

CC. Eisenlösung.	Entsprechend Grm. Eisen.	CC. Wasser.	CC. Säure.	CC. unterschwefligsaures Natron.
10	0,1	20	—	35,52
10	0,1	70	—	35,03
10	0,1	70	—	35,10
10	0,1	50	0,5	35,80
10	0,1	50	0,5	35,81
10	0,1	60 **)	0,5	35,89
10	0,1	60 **)	0.5	35,50

*) Diese Zeitschrift Bd. I, p. 35.

**) Nachdem der Reductionsprocess schon beendigt war, wurden vor dem Zusatz der Titrirflüssigkeit noch 10 CC. Wasser zufliessen gelassen. Die eigentliche Reduction verlief wie in den beiden vorhergehenden Versuchen. Der letzte dieser zeigt eine kleine Differenz, die einem leidigen Verluste während des Oeffnens der Flasche zugeschrieben werden muss.

Versuchsreihe II. mit der Eisenlösung B.

CC. Eisenlösung.	Entsprechend Grm. Eisen.	CC. Wasser.	CC. Säure.	CC. unterschwefligsaures Natron.
50	0,02	—	—	6,30 *)
50	0,02	—	—	6,33 *)
50	0,02	5	—	6,20 *)
50	0,02	5	—	6,21 *)
50	0,02	—	0,5	7,16
50	0,02	—	0,5	7,17
50	0,02	—	0,5	7,16
50	0,02	—	0,5	7,17

In wieweit die bis jetzt bekannten Methoden zur Bestimmung der salpetrigen Säure genaue Resultate liefern, liegen noch wenige Versuchsreihen vor. Ich gebe im Folgenden eine Zusammenstellung der verschiedenen Methoden zur quantitativen Ermittelung dieser Säure, (wohin auch fast alle Methoden zur Salpetersäurebestimmung zu zählen sind), und füge diesen die Bemerkungen bei, welche über einige derselben in die Oeffentlichkeit gelangt sind.

In Betreff der Salpetersäurebestimmungen verweise ich noch besonders auf die oben citirten Abhandlungen von Fresenius und Rose: von jenen nenne ich im Folgenden nur die, über welche beide Forscher keine Angaben gemacht haben.

1. Die salpetrige Säure wird durch Einwirkung von Bleihyperoxyd in Salpetersäure übergeführt. Das in Lösung gehende Bleihyperoxyd steht im atomistischen Verhältniss zur aufgenommenen Menge von salpetriger Säure. Aelteste Methode, vorgeschlagen und angewandt von Péligot**). Lang***) hat darüber eine Reihe von Versuchen

*) Die Endreaction war bei diesen vier Versuchen keine farblose Flüssigkeit, sondern eine bräunlich-gelbe, herrührend von ausgeschiedenen Flocken von Eisenoxydhydrat.

**) Ann. de chim. et de phys. 3me Sér. T. II, p. 87; Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, p. 348.

***) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 86, p. 303.

ausgeführt und findet sie empfehlenswerth; leider ist sie nicht in allen Fällen anwendbar.

2. Die Bestimmung der salpetrigen Säure wird analog nach der von Fresenius modificirten Methode von Pelouze ausgeführt*). Diess Verfahren hat Lang**) zuerst angewandt, die Resultate fielen aber etwas zu hoch aus, durchschnittlich um 0,5 Proc. Lang gibt desshalb der vorhergehenden Bestimmungsart den Vorzug.

3. Die Lösung der salpetrigen Säure, in Form eines in Wasser löslichen salpetrigsauren Salzes wird mit verdünnter Schwefelsäure oder sehr verdünnter Salpetersäure angesäuert und mittelst einer Lösung von übermangansaurem Kali titrirt. Methode von L. Péan de Saint-Gilles***). Derselbe gründete diess Verfahren auf die von ihm gemachte Beobachtung, dass man die genannten verdünnten Säuren in die Lösung eines salpetrigsauren Salzes giessen kann, ohne dass ein wahrnehmbarer Verlust an Stickoxyd stattfindet. Diese Methode hat später S. Feldhaus†) wieder in Vorschlag gebracht und ist von ihm auch eine grössere Reihe von Versuchen unternommen worden.

4. Man lässt Chromsäure auf salpetrige Säure einwirken, wodurch erstere zu Chromoxyd reducirt wird, welches man dann auf bekannte Art bestimmt. Methode von Tichborne††); vorzüglich von ihm in Vorschlag gebracht, um salpetrigsaure Salze neben salpetersauren zu bestimmen.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 106, p. 217. Hierbei wird bekanntlich die Einwirkung des salpetersauren Salzes auf Eisenchlorür bei Luftabschluss (im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom) vorgenommen. Ungerer schlägt im Jahre 1864 in einer besonderen Abhandlung vor (Dingl. polyt. Journ. Bd 172 p. 144) die Entwickelung der Kohlensäure mittelst doppelt-koklensauren Natrons in der Flüssigkeit selbst stattfinden zu lassen — ein Vorschlag, wie ich solchen schon 4 Jahre früher in meiner ersten Arbeit über Salpetersäurebestimmung (a. a. O. p. 425) gemacht habe. Spätere Versuche haben mir jedoch gezeigt, dass diese Art vor der anderen keine besonderen Vorzüge besitzt und arbeite ich jetzt lieber mit einem besonderen Kohlensäureapparate. Bezüglich der weiteren Angaben Ungerer's siehe diese Zeitschrift Bd. 3, p. 382; Bd. 4, p. 41.

**) a. a. O p. 307

***) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 73, p. 473. Bemerkung hierzu siehe Lang a. a. O. p. 306.

†) Diese Zeitschrift Bd. 1, p. 426.

††) Ebendaselbst Bd. 4, p. 444. Nach Lang (a. a. O. p. 307) gelingt die Bestimmung der salpetrigen Säure mit Chromsäure nicht.

5. Man glüht das salpetrig- oder salpetrig-salpetersaure Salz mit Chlorammonium, erhält dadurch Chlormetalle, in welchen man das Chlor ermittelt (Tichborne a. a. O.) *).

6. Das in Wasser lösliche salpetrigsaure Salz wird mit einem Ueberschuss einer Lösung von chlorsaurem Kali von bekanntem Gehalt unter Zusatz von Salpetersäure oxydirt und der Ueberschuss des ersteren nach Zusatz von Silberlösung mit titrirter Lösung von salpetrigsaurem Bleioxyd gemessen. Methode von H. Toussaint **).

7. Die salpetrige Säure lässt sich wohl auch analog der Salpetersäure bestimmen, indem man dieselbe in alkalischer Lösung mit platinirtem Zink oder mit Zink und Eisenfeile zusammen erhitzt, und das entwickelte Ammoniak bestimmt. Ersteres Verfahren hat Fz. Schulze (Chem. Centralbl. 1861, p. 833) angewandt, letzteres ist von W. Wolf ***), V. Harcourt †) und M. Siewert ††) verschiedenartig ausgeführt worden. Schneider (diese Zeitschr. Bd. 4, p. 225) hat gezeigt, wie man hiernach die Salpetersäure in Mineralwassern und A. Hosäus (diese Zeitschr. Bd. 4, p. 467) in den Pflanzen am zweckmässigsten ermittelt. Ob diese Methoden auch für salpetrige Säure angewandt genaue Resultate liefern, ist durch Versuche nicht festgestellt †††).

Bestimmung der unterchlorigen Säure, der chlorigen Säure, Chlorsäure, Ueberchlorsäure, Chromsäure, Mangansäure und Eisensäure.

Vor 14 Jahren hat Bunsen in seiner schönen Arbeit über maassanalytische Bestimmungen auch des grösseren Theiles der in dieser Abtheilung genannten Säuren gedacht, und durch verschiedene Versuche gezeigt wie genau dieselben nach seinem Verfahren ermittelt werden können *†). Ich habe von diesen Säuren nur die Chlorsäure einigen Versuchen unterworfen und mich dabei überzeugt, dass diese —

*) Im Wesentlichen schon früher von H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105, p. 233) angewandt.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 137, p. 114.

***) Chem. Centralbl. 1862, p. 379; ausführlicher Journ. f. prakt. Chem. Bd. 89, p. 93; diese Zeitschrift Bd. 2, p. 75 u. 400.

†) Diese Zeitschrift Bd. 2, p. 14.

††) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 125, p. 293; diese Zeitschr. Bd. 2, p. 75.

†††) Ueber besondere Methoden zur Salpetersäurebestimmung siehe auch Pugh (Kopp und Will's Jahresber. d. Chem. 1859, p. 672); etwas modificirt von W. A. Miller (diese Zeitschrift Bd. 4, p. 460); ferner: Schulze (ebendas. Bd. 2, p. 310); Krocker u. Dietrich (ebendas. Bd. 3, p. 69); Weltzien (ebendas. Bd. 4, p. 461).

*†) Ann. d. Chem. u. Pharm Bd. 86, p. 277, 282, 285.

auch nach der Methode der Messung des wirksamen Sauerstoffs, wie ich solche im Vorhergehenden erörtert habe, ausgeführt — zufriedenstellende Resultate liefern.

0,147 Grm. bei 100° getrocknetes, reines chlorsaures Kali wurden in einer Kohlensäureatmosphäre analog wie die Salpetersäure bestimmt. Von der Lösung des unterschwefligsauren Natrons zeigten 100 CC. 0,04 Grm. Θ'' = 0,07546 Grm. Chlorsäure an.

a) 50 CC. der auf 250 CC. verdünnten Eisenlösung erforderten 23,9 CC.
b) 50 CC. » » » » » » 24,0 CC.

Die Gesammtmenge würde demnach erfordert haben 119,75 CC. unterschwefligsauren Natrons, entsprechend 0,0479 Grm. Θ'' = 61,48 Proc. Chlorsäure.

	Berechnet:	Gefunden:
Chlorsäure	61,56	61,48
Kali	38,44	38,52
	100,00.	100,00.

Multiplicirt man das erhaltene Quantum Θ'' mit 1,8865, so ergibt sich die Menge Chlorsäure. Dieselbe kann, wie der Versuch darthut, auf obige Art sehr genau bestimmt werden, jedoch hat man bei Ausführung des Versuchs einige Momente genau zu beachten. Die Menge des Eisenchlorürs muss nämlich die der Chlorsäure mindestens um das 10fache übertreffen, indem der Process der Oxydation nicht von vornherein so glatt verläuft wie bei der Bestimmung der Salpetersäure etc. Man wende ausserdem anfangs nur gelinde Wärme an, etwa 20 Minuten lang und steigere erst dann allmählich die Temperatur bis zum gelinden Sieden der Flüssigkeit. Erst als ich auf diese Weise operirte, erhielt ich das oben erwähnte Resultat; zwei andere Versuche, wobei die Menge des Eisenchlorürs geringer war, und von vornherein stärker erhitzt wurde, fielen ganz unbefriedigend aus.

Nach vorstehender Methode werden sich auch Chlorsäure und Salpetersäure oder salpetrige Säure leicht nebeneinander bestimmen lassen. Hat man z. B. ein Gemenge von chlorsaurem Kali und salpetersaurem Kali, so ermittelt man zunächst den Gesammtgehalt an Θ'' und berechnet daraus nach der Methode der indirecten Analyse den Gehalt an Chlorsäure und Salpetersäure; auch kann man eine abgewogene Quantität des Gemenges mit Chlorammonium wiederholt glühen und dann durch Bestimmung des Chlorgehalts Chlorsäure und Salpetersäure quantitativ ermitteln *).

*) Maassanalytisch würde diess am besten nach der von Mohr (Ann. d Chem. u. Pharm. Bd. 97, p. 335) modificirten Levol'schen Methode vorzunehmen sein.

Die unterchlorige Säure hat man schon lange mittelst Eisenoxydulsalz bestimmt, und zwar mit dem Vortheil, dass man hierbei in der Kälte operiren kann. (Methode von Graham, etwas modificirt von F. J. Otto.) Die Methode der wirksamen Sauerstoffmessung hat diesem alten Verfahren gegenüber keine Vortheile; in noch höherem Grade gilt diess gegenüber der Methode von Bunsen, denn welches Verfahren könnte diese an Eleganz und Genauigkeit übertreffen?

Die Chromsäure kann auf gleiche Art wie die Chlorsäure etc. bestimmt werden. Da bei dieser Analyse die Eisenlösung schliesslich auch Chromchlorid enthält, so muss man bei der Bestimmung des Eisenoxydes so verfahren, wie ich diess weiter unten bei der Analyse von Kobaltoxyd etc. auseinandersetzen werde.

Die Bestimmung der übrigen in der Ueberschrift genannten Säuren geschieht im Wesentlichen auf gleiche Art und erachtete ich es für überflüssig specielle Versuche darüber anzustellen.

Bestimmung der Oxyde des Kobalts, Nickels, Cers und Mangans.

Aus den Seite 54 u. 55 mitgetheilten Versuchen geht fast schon zur Genüge hervor, dass das Kobalt in Kobaltverbindungen mit zufriedenstellender Schärfe bestimmt werden kann. Man beachte dabei, dass zur Erreichung möglichster Genauigkeit bei der Feststellung der Lösung des unterschwefligsauren Natrons ein Zusatz von neutraler Chlorkobaltlösung zur Eisenchloridlösung erfolgen muss.

Das Kobaltoxyd direct mit Jodkalium und Salzsäure zusammenzubringen, habe ich in gewissen Fällen nicht für zweckmässig gefunden, indem die Lösung des scharf getrockneten oder geglühten Oxydes nicht rasch genug von Statten geht. Ist das Oxyd jedoch als Oxydhydrat zugegen, wie es z. B. aus einer Kobaltlösung durch unterchlorigsaures Natron ausgefällt wird, so löst es sich bedeutend leichter in Salzsäure und kann somit auch das Kobalt auf einfache Weise hiernach bestimmt werden. Das ausgeschiedene in Jodkalium gelöste Jod wird durch unterschwefligsaures Natron nahezu gebunden und dann erst der Rest des freien Jods nach Zusatz von Schwefelkohlenstoff oder Petroleum. Man kann jedoch auch diese Jodlösungsmittel ganz weglassen und Stärkelösung an deren Stelle anwenden; es wird hierbei von blau auf rosenroth titrirt. Ich für mein Theil ziehe diesen Weg dem vorigen noch vor; schon bei verhältnissmässig wenig Uebung lässt sich der Endpunkt leicht treffen. Für die Untersuchung geglühter Kobaltoxyde ist indessen das erstere Verfahren, welches nach Art der Salpetersäure-

bestimmung auf eine Eisenoxydbestimmung zurückgeführt ist, mit Vortheil anwendbar.

Ist die verbrauchte Menge unterschwefligsaures Natron, ausgedrückt in CC. = v, die Menge Θ^w, welche 100 CC. dieser Lösung anzeigen, = n, so ist der Gehalt an Kobalt in x Grm. Substanz in Procenten $= \frac{n \cdot v \cdot 7{,}375}{x}$.

Beispiele:

a) Analyse von reinem krystallisirtem, wasserfreiem Kobaltipentaminchlorid.

0,5301 Grm. der zwischen Fliesspapier ausgepressten Substanz wurden mit verdünnter Natronlauge gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte, der Niederschlag darauf abfiltrirt, mit etwas Wasser oberflächlich ausgewaschen, das Filter mit einem Platindraht durchstossen und der Niederschlag in eine Tincturflasche gespritzt. Die letzten auf dem Filter noch haften gebliebenen Reste wurden mit conc. Jodkaliumlösung übergossen, das ganze Filter damit getränkt und die betreffenden Stellen darauf mit Salzsäure betröpfelt. Sofort erfolgte nun hierbei eine Ausscheidung von Jod, welches das Filter braungelb färbte. Nachdem man diess möglichst durch Jodkaliumlösung entfernt und in die Tincturflasche gespült hatte, wurde der Jnhalt der letzteren mit etwa 3—4 CC. Salzsäure (1,12 spec. Gew.) versetzt, die Flasche darauf mit dem Glasstopfen verschlossen und 20 Minuten lang im Wasserdampfbade auf 50—60° C. erhitzt. Die nach dieser Zeit vollkommen klar aussehende, tief rothbraune Flüssigkeit spülte man nach dem Erkalten in einen 250 CC. fassenden Messkolben und verdünnte mit Wasser bis zur Marke.

Es erforderten:

50 CC.	der jodhaltigen Lösung	8,52 CC.	unterschwefligs. Natron.
50 CC.	,, ,, ,,	8,42 CC.	,, ,,
50 CC.	,, ,, ,,	8,54 CC.	,, ,,
40 CC.	,, ,, ,,	6,80 CC.	,, ,,
190 CC.		32,28 CC.	

Die Gesammtmenge der Jodlösung (250 CC.) würde sonach 42,47 CC. unterschwefligsaures Natron gebraucht haben. Von letzterer entsprachen 100 CC. = 0,040241857 Θ^w. Setzt man im obigen Bruche die betr. Werthe, so ergibt sich der Procentgehalt der Aminverbindung an Kobalt zu 23,77.

Berechnet:	Gefunden:
23,56 Proc.	23,77 Proc.

Jch will hierzu noch bemerken, dass die Titrirflüssigkeit auf Normaleisenlösung gestellt war, und dass der schon früher erwähnte Zusatz von Chlorkobaltlösung weggelassen wurde, eben aus dem Grunde, um zu erfahren, welche Differenz von der berechneten Menge hierbei resultiren würde. Wie der Versuch zeigt, beträgt erstere nur + 0,21 Proc., ein Resultat, mit dem man noch zufrieden sein kann.

b) Analyse eines schwarzen Kobaltoxydes. Die Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs wurde hierin auch nach der Bunsen'schen Methode vorgenommen. Ich theile im Folgenden die Einzelnheiten der verschiedenen Prüfungen mit, und verweise in Betreff der Zusammensetzung etc. jenes Kobaltoxydes auf Seite 76, Nr. 5 dieser Beiträge.

0,5035 Grm. der Substanz wurden mit etwas Wasser in eine Tincturflasche gespült, festes Jodkalium im Ueberschuss und darauf 5 CC. Salzsäure zugesetzt. Die Flasche wurde nun mit dem Glasstöpsel verschlossen, 20 Minuten lang auf 60° C. erhitzt, die Lösung nach dem Erkalten in einen 250 CC. fassenden Messkolben gespült, und bis zur Marke mit Wasser verdünnt. Darauf wurden je 50 CC. abpipettirt und mittelst einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron und ein paar Tropfen Stärkelösung auf die früher angegebene Weise titrirt. Es wurden verbraucht auf:

50 CC.	Lösung	14,94 CC.	Titrirflüssigkeit.
50 CC.	„	14,96 CC.	„
50 CC.	„	14,94 CC.	„
Angenommen:		14,94 CC.	Titrirflüssigkeit.

Die Gesammtmenge würde demnach verlangt haben 74,7 CC. Hierauf wurden dreimal je 10 CC. in Stöpselfläschchen pipettirt, mit unterschwefligsaurem Natron auf blassgelb titrirt, Schwefelkohlenstoff zugesetzt, geschüttelt, und von dessen violettrother Farbe auf farblos titrirt. Es wurden verbraucht beim ersten Versuche 3,1 CC., beim zweiten und dritten Versuche genau 3,0 CC. Das Resultat ist also fast absolut dasselbe, wie bei Anwendung von Stärkelösung. Die Endreaction tritt beim Gebrauch des Schwefelkohlenstoffs als Jndicator ebenfalls sehr scharf auf. Nach Wegnahme des gelösten Jods erscheint der farblose Schwefelkohlenstoff scharf abgegränzt durch die rosenrothe Kobaltlösung — Da die angewandte Titrirflüssigkeit so beschaffen war, dass 100 CC. derselben 0,0396825 Θ'' anzeigten, so ergibt sich der Gehalt nach Procenten in der Substanz zu 5,88.

0,3881 Grm. der Substanz nach dem Bunsen'schen jodometri-

schen Verfahren mit dem von Fresenius*) in Vorschlag gebrachten Apparate ausgeführt, beanspruchten 56,77 CC. Titrirflüssigkeit, von welcher 100 CC. 0,6246 Grm. Jod in Jodnatrium verwandelten. Der Procentgehalt an Θ'' berechnet sich hiernach zu 5,75.

Es wurden also gefunden:

Durch directe Einwirkung auf Jodkalium:	nach der Bunsen'schen Destillationsmethode.
5,88 Proc. Θ''.	5,75 Proc. Θ''.

Bei der Bestimmung des Nickeloxydes, beziehungsweise des Nickels, verfährt man ganz auf die gleiche Weise. Auch hierbei kann man das Jod mit Hülfe von Stärkelösung durch unterschwefligsaures Natron titriren; die Uebergangsfarbe von blau in das Blassgrün der Nickellösung lässt sich bei einiger Uebung sehr gut bewerkstelligen. Auf dieselbe Art kann nun auch Ceroxydhydrat analysirt werden; specielle Versuche habe ich zwar hierüber nicht angestellt, doch ist kein Grund vorhanden, der annehmen liesse, dass die directe Bestimmungsmethode für diesen Körper zu ungenauen Resultaten führe.

Handelt es sich um die Bestimmung des Mangans, so glüht man den Niederschlag von kohlensaurem Manganoxydul, in welcher Form das Mangan ja in der Regel in Gemengen mit anderen Metallen nach deren Abscheidung gefällt wird, führt es somit in $Mn_3\Theta_4$ über, und lässt diess jetzt auf eine frisch bereitete Eisenchlorürlösung im Kohlensäurestrome einwirken. Das weitere Verfahren ist ganz so wie diess bei der Bestimmung des Eisenoxydes a. a. O. bemerkt worden ist. Der Gehalt an Mangan beträgt in Procenten (m) $= \frac{n \cdot v \cdot 10{,}312}{x}$.

Es lässt sich auf diese Art Eisen und Mangan direct nebeneinander bestimmen. Die Oxyde werden geglüht, das Gemenge von resultirendem Manganoxyduloxyd und Eisenoxyd auf Eisenchlorürlösung in der Wärme im Kohlensäurestrome einwirken gelassen und dann auf angegebene Art der wirksame Sauerstoff bestimmt. Diese Methode eignet sich insbesondere für Controlbestimmungen der Analysen, welche nach anderen Verfahrungsweisen ausgeführt worden sind. Der Gehalt an Eisenoxyd (e) ergibt sich nach der Gleichung:

$$e = 0{,}29\ (114{,}5\ \Theta'' - 800).$$

Multiplicirt man den Werth für e mit 0,7 so findet man den Gehalt an metallischem Eisen. In dieser Gleichung bedeutet Θ'' wieder den

---

*) Dessen Anleit z. quantitat. Anal. 5. Aufl., p. 385.

Procentgehalt an wirksamem Sauerstoff und ist dabei angenommen, das Gewicht des Gemenges betrage 100 Thle. Der Gehalt an Manganoxyduloxyd ist 100 — e, diess multiplicirt mit 0,72052 gibt den Procentgehalt an Mangan.

Dass auf diese Weise auch Manganoxyd und Manganhyperoxyd nebeneinander bestimmt werden können, ist selbstredend. Glüht man das abgewogene Gemenge, führt es somit in Manganoxyduloxyd über und wägt, berechnet hieraus dann den Mangangehalt und ermittelt in der ursprünglichen Substanz die Menge des wirksamen Sauerstoffs, so kann in vielen Fällen z. B. entschieden werden, ob in einem oxydischen Manganerze Manganoxydul und Manganoxyd oder auch beide nebeneinander mit Manganhyperoxyd enthalten sind.

Untersuchung eines Manganerzes; (über Manganit und Varvicit).

Die im Vorhergehenden erörterte Methode der Bestimmung von Θ'' habe ich auch auf die Untersuchung eines Manganerzes ausgedehnt, und dabei in mineralogischer Beziehung ein nicht uninteressantes Resultat erhalten; ich schicke zunächst die Analyse voraus.

Von einem Manganit aus Jlfeld am Harz wurden 0,56 Grm. fein zerrieben, einer etwa $^3/_4$ Stunden andauernden Glühhitze über einer Bunsen'schen Gaslampe ausgesetzt, und dabei als Rückstand genau 0,5 Grm. Manganoxyduloxyd erhalten. Letzteres wurde in einem offenen Röhrchen in einer Atmosphäre von Kohlensäure mit frisch bereiteter Eisenchlorürlösung zusammengebracht und diese nun allmählich eine halbe Stunde lang bis zum gelinden Sieden erhitzt. Nachdem die Flüssigkeit im Kohlensäurestrome erkaltet war, spülte man dieselbe in einen 260 CC. fassenden Messkolben, pipettirte zweimal je 50 CC. in Stöpselflaschen und neutralisirte den grössten Theil der freien Säure mit Natronlauge. Nachträglich will ich noch für die Methode der Bestimmung von Θ'' im Allgemeinen eine früher gemachte Bemerkung präciser hervorheben. An Stelle der Natronlauge kann man auch eine conc. Lösung von Natriumbicarbonat anwenden, man erlangt dabei den Vortheil, dass der vorher mit Luft erfüllte Raum mit Kohlensäure beschickt wird; während der Neutralisation kann sich jetzt das im Ueberschuss vorhandene Eisenoxydul nicht höher oxydiren. Ausdrücklich bemerke ich aber noch, dass diese scrupulöse Vorsichtsmaassregel keinen irgend bedeutenden Einfluss auf das Resultat der Analyse ausübt. Die Oxydation des Eisenchlorürs in saurer Lösung oder die Wasserbildung durch Einwirkung von Sauerstoff auf Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Eisen-

chlorür erfolgt durchaus nicht so rasch, als man geneigt sein dürfte anzunehmen; anders verhält sich diess aber bei Anwesenheit **freien** Alkalis. Man darf desshalb bei der Titrirung des Eisenoxydes neben viel Eisenoxydul nicht solange Natronlauge zusetzen bis sich bleibende Flocken gebildet haben, sondern man fügt eben nur solange von derselben hinzu, bis die Farbe der Flüssigkeit in dunkel weingelb übergegangen ist. Nach dieser kurzen Abschweifung kehre ich zur Beschreibung der Analyse zurück.

Die mit Jodkalium im Ueberschuss versetzte Eisenlösung wurde nach dem Erwärmen und Wiedererkalten mit unterschwefligsaurem Natron gemessen.

100 CC. Titrirflüssigkeit entsprachen 0,037105714 Θ''; es verlangten:

50 CC. der Eisenlösung 18,75 CC. Titrirflüssigkeit.
50 CC. „ „ 18,75 CC. „

Die Gesammtmenge (250 CC.) würde sonach 93,75 CC. beansprucht haben. Setzt man in der auf S. 66 angegebenen Formel für n und v die betreffenden Werthe, so berechnen sich in dem angewandten Manganoxyduloxyd 71,73 Proc. Mangan.

	Berechnet:	Gefunden:
Mangan	72,05 Proc.	71,73 Proc.
Sauerstoff	27,95 »	28,27 »

Berechnet man auf Grundlage dieses Versuches den Mangangehalt im ursprünglichen Manganerze, so ergibt sich derselbe zu 64,05 Proc., entsprechend 82,69 Proc. Manganoxydul.

Auf meinen Wunsch hat Herr **Carl Müller** aus Aachen noch eine weitere Prüfung vorgenommen, und dabei den wirksamen Sauerstoff direct in dem Manganerze ermittelt.

0,855 Grm. des fein pulverisirten Minerals wurden wie oben angeführt behandelt. Von der auf schliesslich 250 CC. verdünnten Lösung erforderten 50 CC. 43,43 CC. Titrirflüssigkeit, die Gesammtmenge demnach 217,15 CC., welche 9,42 Proc. Θ'' anzeigen. — 50 CC. derselben Lösung wurden nach der **Fresenius**'schen Methode der Eisenoxydbestimmung untersucht und dabei 9,39 Proc. Θ'' gefunden.

0,647 Grm. Mineralpulver gaben beim Glühen 0,5789 Grm. Manganoxyduloxyd = 64,47 Proc. Mangan = 83,22 Proc. Manganoxydul.

Beim Erhitzen im Glasröhrchen gab das Mineral Wasser ab und wies die weitere qualitative Analyse einen sehr geringen Gehalt an Eisen und Kalk nach.

Aus diesen Resultalten der Analyse berechnet sich, wenn man die bei den Mineralogen noch vorzüglich übliche dualistische Schreibweise für chemische Formeln beibehält, folgende Zusammensetzung für das Mineral: $7\,Mn_2O_3 + 5\,HO$.

Die Formel verlangt:

Berechnet:

Mangan	14 Aeq.	385	64,38	83,12
Sauerstoff	14 »	112	18,74	
Sauerstoff (Θ'')	7 »	56	9,36	16,88
Wasser	5 »	45	7,52	
		598	100,00	

Gefunden:

Mangan	64,33	83,05	64,05	82,69	64,47	83,22
Sauerstoff	18,72		18,64		18,75	
Sauerstoff (Θ'')		16,95		17,31	9,40	16,78
Wasser					7,38	
	100,00.		100,00.		100,00.	

Aus den früheren Untersuchungen von Klaproth, Turner, Gmelin u. A. hat sich ergeben, dass der Manganit die Formel $Mn_2O_3 + HO$ besitzt. Philips*) hat später ein Manganerz von Warwikshire (den sog. Varvicit) untersucht, welchen er als eine neue Oxydationsstufe des Mangans, nämlich als Mn_4O_8 betrachtete. Einige Mineralogen indessen, welche sich mit dem Gegenstande befasst haben, kommen zu der Ansicht, dass die Varvicite nur Gemenge von Manganit und Pyrolusit darstellen, und dass viele Manganerze, die einst Manganit waren, eine Umsetzung erlitten haben, deren Endziel Pyrolusit sei. So sagt Haidinger**) z. B. „Nach Prof. Leopold Gmelin besteht das prismatoidische Manganerz, das einen braunen Strich liefert, aus Manganoxydhydrat; die andere Varietät aber, die einen schwarzen Strich gibt, aus Manganhyperoxyd, gebildet aus der ersten Varietät durch Verlust an Wasser und Aufnahme von Sauerstoff. Bisher sind keine Krystalle der letzteren Substanz beschrieben worden, die nicht durch Zersetzung aus dem prismatoidischen Manganerze entstanden wären etc.“ Naumann sagt in seinen „Elementen der Mineralogie“ 1864, p. 413: „Der Varvicit ist Manganit, welcher die Hälfte seines Wassers verloren, dafür Sauerstoff aufgenommen hat und in eine Ver-

*) Berzelius' Jahresbericht 1831, p. 166.

**) Pogg. Ann. Bd. XI, p. 374.

bindung von Manganit und Pyrolusit übergegangen ist; denn dass (p. 425, a. a. O.) der Manganit die Neigung hat, seinen Wassergehalt gegen Sauerstoff umzutauschen, ergibt sich schon daraus, weil seine Krystalle oft nach aussen oder unten in Pyrolusit umgewandelt erscheinen, während sie nach innen oder am freien Ende noch braunstrichig und wasserhaltig sind." Betrachtet man die obige Analyse eines Jlfelder Manganits, so ist ersichtlich, dass dieser ebenfalls eine Umwandlung erlitten hat, aber nur in der Art, dass Wasser ausgetreten ist ohne jedoch durch Sauerstoff substituirt worden zu sein. Es dürfte somit eine weitere Begründung die Ansicht haben, dass Varvicit nur ein Gemenge von Manganit und Pyrolusit darstellt, daher Varvicit keine besondere Mineralspecies ist, und dass endlich höchst mannigfache Umänderungen in der Reihe der oxydischen Manganerze stattfinden können, deren erstes Glied der Manganit und deren letztes der Pyrolusit bildet. Betrachtet man das von mir untersuchte Mineral in Betreff seiner chemischen Zusammensetzung, so ergibt sich, dass, wenn man dasselbe für ein Umwandlungsproduct in der Weise hält, dass für einen bestimmten Theil ausgetretenen Wassers Sauerstoff eingetreten ist, derselbe eine ganz eigenthümliche Constitution hätte. Vindicirt man mit Naumann und anderen Mineralogen auf Grundlage der Untersuchungen von Philips, Turner u. A. dem Varvicit die Formel (Mn_2O_3, HO + 2 MnO_2), so würde der obengenannte „umgewandelte Manganit" die Zusammensetzung: (Mn_2O_3, HO + 2 MnO_2) + 4 (Mn_2O_3, HO) + 2 MnO besitzen, wonach derselbe in der Hauptsache noch Manganit wäre und nur ein kleiner Theil in Varvicit übergegangen; ausserdem aber noch — und diess ist die etwas widerstrebende Ansicht — Manganoxydul als solches enthalte. Mir erscheint es als wahrscheinlich, dass die Pyrolusitbildung aus dem Manganit (MnO, MnO_2, HO) in der Weise erfolgt, dass zunächst Wasser austritt und dass später erst die Oxydation des MnO in dem (MnO, MnO_2, HO) stattfindet, denn wesshalb ist in dem oben genannten Manganit, der nur noch $^5/_7$ von dem Wasser des ursprünglichen enthält, nicht an Stelle des ausgetretenen Wassers Sauerstoff eingetreten, oder warum hat das darin befindliche Manganoxydul, (sofern man sich den betr. Manganit als zum Theil in Varvicit umgewandelt denkt), keinen Sauerstoff aufgenommen? Eine Thatsache steht wenigstens durch obige Untersuchung fest: Manganit kann Wasser verlieren ohne dafür Sauerstoff aufzunehmen. Mit Breithaupt*) kann man ausrufen: „wie vielfach müssen Umwandlungen auf

*) Pogg. Ann. 1844, Bd. I, p. 177 ff.

den Manganerzgängen vorgegangen sein! .... „Rechnet man hinzu, dass auf den nämlichen Gängen, sehr oft Rotheisenerz und Brauneisenerz mit vorkommen, die ebenfalls reich an Pseudomorphosen sind, so muss man wirklich über die Revolutionen in solchen Lagerstätten in Staunen gerathen."

Es scheint mir hauptsächlich der chemischen Forschung (im weiteren Sinne des Wortes) vorbehalten zu sein die noch in so vieler Beziehung dunkle Entwickelungsgeschichte der Mineralien aufzuhellen. Mit Berzelius'schem Fleisse aber wird gearbeitet werden müssen, um Bausteine zusammenzutragen, und Monumente zu errichten, auf denen geschrieben steht:

„So hat es die Natur gemacht!"

---

2. Empfindliches Reagens auf Salpetersäure.

Um sehr geringe Mengen von Salpetersäure in Mineralwassern oder Brunnenwassern z. B. zu erkennen, empfiehlt sich wie bekannt das Brucin. Verschiedenen Beobachtungen nach, steht diess in Bezug auf Empfindlichkeit noch über der Eisenvitriol-Stickoxyd-Reaction, die selbst schon einen hohen Grad von Schärfe besitzt. Dem Brucin kommt aber in erwähnter Beziehung noch ein anderer Körper vollkommen gleich, der, wie ich geneigt bin anzunehmen, jenes theuere und durch seine grosse Giftigkeit etwas unangenehme Reagens für Salpetersäure ganz verdrängen wird. Dieser Körper ist das schwefelsaure Anilin

In seiner chemischen Untersuchung der organischen Basen im Steinkohlen-Theeröl vom Jahre 1843 kömmt A. W. Hofmann auch auf das Verhalten der Salpetersäure zu Kyanol zu sprechen*). Bezüglich des salpetersauren Kyanols heisst es a. a. O. „Aus einer Mischung von verdünnter Salpetersäure und Kyanol schiesst das Salz nach einiger Zeit in concentrisch vereinigten Nadeln an, welche sich durch Pressen zwischen Fliesspapier rein und trocken erhalten lassen. Die Mutterlauge ist roth gefärbt und die Wände der Schale bedecken sich

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 47, p. 60.

mit einer blauen Efflorescenz, so dass man eine Kobaltlösung vor sich zu haben glaubt etc. . . . . „Vermischt man gewöhnliche Salpetersäure mit Kyanol, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer rosenrothen Krystallmasse, hat man aber zu concentrirte Säure angewendet, oder ist die Mischung zu heiss geworden, so nimmt die Flüssigkeit plötzlich eine dunkle Farbe an etc." Diese Beobachtungen, deren so viele schöne in jener Abhandlung niedergelegt sind, bildeten den Impuls zur Auffindung einer empfindlichen Reaction auf Salpetersäure. Es ist in der That überraschend, welch' geringe Spuren von Salpetersäure jetzt nach folgendem Verfahren nachgewiesen werden können.

In ein Uhrglas giesse man etwa einen Kubikcentimeter reine concentrirte Schwefelsäure (1,842 spec. Gew.), und setze dann tropfenweise einen halben Kubikcentimeter schwefelsaure Anilinlösung hinzu, die man durch Auflösen von 10 Tropfen käuflichem Anilin in 50 CC. verdünnter Schwefelsäure (1 : 6) bereitet. Mit der auf Salpetersäure zu prüfenden Flüssigkeit benetzt man nun einen Glasstab und fährt mit diesem kreisförmig am Rande durch die Probemischung. Bläst man nun einige Mal über die Flüssigkeit, damit sich diese langsam mischt, so erscheinen, wenn Spuren von Salpetersäure anwesend sind, intensiv incarnatrothe Kreisbogen oder Striche und allmählich erscheint die ganze Flüssigkeit rosenroth. Nimmt man etwas mehr Salpetersäure, ebenfalls noch Spuren, so erscheint die Flüssigkeit carminfarben und wird endlich durch Zusatz von einem Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure tief roth und allmählich schmutzig braunroth gefärbt. Noch mehr Salpetersäure bringt eine tief braungelbe, schmutzige Färbung hervor.

Auf die einfachste Weise gelingt es mittelst dieses Verfahrens die in der englischen Schwefelsäure des Handels vorkommenden geringen Mengen von Salpetersäure zu entdecken. In gewöhnlichen Brunnenwassern habe ich dieselbe ebenfalls leicht aufgefunden, und ebenso wird diess in dem Regenwasser nach einem Gewitter der Fall sein, welches nach den Beobachtungen von v. Liebig ja stets salpetersäurehaltig ist.

Diese Reaction gibt ausser der Salpetersäure auch die salpetrige Säure; die Methode leidet daher mit fast allen übrigen Reactionen auf Salpetersäure an gleichem Uebelstande. Ob aber gleichzeitig salpetrige Säure anwesend ist, lässt sich, wenn nur Spuren zugegen sind, am besten mit durch Schwefelsäure angesäuertem Jodkalium-Stärkekleister erkennen.

3. Ueber die Nachweisung des Mangans.

Zur Erkennung sehr geringer Mengen von Mangan wird wohl allgemein die Reaction, welche auf der Ueberführung des Mangans in mangansaures Alkalisalz beruht, als die empfindlichste bezeichnet und diess mit vollem Recht. Eine andere Reaction, welche dieser an Empfindlichkeit und Feinheit fast gleichkommt, ist, wie ich gefunden habe, die Umwandlung des Mangans in phosphorsaures Manganoxyd. Letztere Verbindung besitzt, wie bekannt, eine schöne violette Farbe, und schon v. Kobell bemerkt, dass Manganoxyd beim Kochen mit Phosphorsäure bis zur dicken Syrupconsistenz eine violett gefärbte Flüssigkeit liefert. Zur Nachweisung sehr geringer Mengen von Mangan habe ich das Natriumpyrophosphat sehr zweckmässig gefunden. Man schmilzt an das Oehr eines Platindrahtes etwas krystall. Natriumpyrophosphat an, bis die Perle klar und ruhig fliesst, setzt dann von der zu prüfenden Substanz hinzu und schmilzt diese nun nochmals in der Oxydationsflamme während einer bis zwei Minuten. Darauf lässt man die Perle erkalten, und betupft sie mit etwas Salpetersäure, wodurch sie, wenn Mangan anwesend ist, in der Regel augenblicklich schön rothviolett wird. Sollte letzteres sogleich nicht der Fall sein, so braucht man die Perle nur nochmals einige Momente in den äusseren Flammensaum zu bringen, um die violette Färbung hervorzurufen.

Um auf nassem Wege das Mangan auch in chlorhaltigen Lösungen zu erkennen, gründet sich auf die von mir gemachte Beobachtung, dass Manganpyrophosphat durch Kochen mit Bleihyperoxyd in das Oxydphosphat übergeht, folgendes Verfahren: Zu einer mässig concentrirten Lösung von Natriumpyrophosphat (1 : 10) setzt man so lange von der fraglichen manganhaltigen Lösung bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr löst, fügt darauf eine Messerspitze voll Bleihyperoxyd hinzu und erhitzt zum Kochen. Filtrirt man hierauf, so erscheint die Flüssigkeit gelbbraun bis braun gefärbt, und ändert ihre Farbe nach dem Zusatz von etwas Salzsäure und darauf folgendem gelinden Erwärmen in violettroth bis violettrothbraun um; erhitzt man stärker, so verschwindet diese Färbung wieder, indem das Oxyd in Oxydul zurückgeführt wird.

Will man in Pflanzen und Pflanzentheilen darin vorhandenes Mangan direct nachweisen, so bringt man eine innige Mischung von 5 Thln. Salpeter und 1 Thl. krystall. Natriumpyrophosphat in einem Glühschälchen zum Schmelzen, und trägt dann die trockenen Pflanzentheile

in kleinen Portionen allmählich ein. Unter lebhafter Verbrennung, die durch die Beimischung des Phosphates jedoch etwas moderirt wird, bildet sich mangansaures Alkali und in Folge dessen erscheint die Schmelze nach dem Erkalten schön blaugrün. Setzt man nun tropfenweise Salpetersäure hinzu, dampft wieder ab, fügt neuerdings Salpetersäure hinzu und fährt in dieser Weise fort bis alles gebildete kohlensaure und salpetrigsaure Alkali zersetzt ist, und erhitzt schliesslich bis zum Schmelzen, so erhält man nach dem Erkalten eine schöne lila gefärbte Masse. Auf diese Art gelingt es z. B. in einem Spänchen von Buchenholz innerhalb 15 Minuten das vorhandene Mangan zu erkennen. In verschiedenen Flechten (Cladonia coccifera, pyxitata etc.), in den Blättern verschiedener Bäume habe ich nach diesem Verfahren Mangan direct nachgewiesen. Bei einigen dieser Pflanzentheile trat wohl die blaugrüne Färbung noch auf, aber nicht mehr das Lila. In der Asche derselben gab jedoch die oben erwähnte Löthrohrreaction immer noch Mangan zu erkennen.

---

4. Reductions- und Oxydationserscheinungen einiger Farbstofflösungen.

Von dem Indigoblau ist es bekannt, dass dasselbe in alkalischer Lösung durch verschiedene Reductionsmittel veranlasst wird Wasserstoff aufzunehmen, und in Indigoweiss überzugehen. Dass dieser Process indessen auch in sauren Lösungen stattfinden kann, darüber liegen meines Wissens keine Angaben vor. Aus den folgenden Mittheilungen wird man unter Anderem ersehen, dass dem in der That so ist.

Bringt man zu einer verdünnten Auflösung von Indigo in Schwefelsäure oder zu einer Lösung von Indigcarmin in Wasser eine salzsaure Zinnchlorürlösung und erhitzt bis zum gelinden Kochen, so verschwindet vollständig die blaue Farbe, und es entsteht je nach der Concentration eine farblose oder gelblich gefärbte Flüssigkeit. Lässt man diese nun kalt werden und gibt dann ein paar Tropfen einer Kupfervitriol- oder Kupferchloridlösung hinzu, und erhitzt wiederum etwas, so resultirt eine Flüssigkeit, welche beim Schütteln durch Lufteinwirkung blau wird, nach wenigen Secunden jedoch wieder farblos oder gelblich erscheint. Sehr schön lässt sich dieser Reductions- und Oxydationsprocess beobachten, wenn die Einwirkung der genannten Körper in einem Reagenscylinder vorgenommen wird; man sieht dann wie auf der Oberfläche der schwach gelb gefärbten Lösung blaue Ringe auftreten, die

bei behutsamem Schütteln der Flüssigkeit sich als blaue Wölkchen in die Flüssigkeit hinabsenken, und nach wenigen Momenten in der Ruhe wieder verschwinden — Nehmen wir an, dass in dem Gemisch obiger Lösungen Zinnchlorid und Kupferchlorür enthalten sind, ausserdem noch Zinnchlorür im Ueberschuss vorhanden ist, so erscheint die Ueberführung des Indigoblaus in Indigoweiss etc. sehr einfach. Das Kupferchlorür deplacirt den Wasserstoff der Salzsäure, gibt diesen an Indigoblau ab, und geht dabei selbst in Chlorid über. Das nun resultirende Indigoweiss verbindet sich beim Schütteln der Flüssigkeit wieder mit Sauerstoff und geht unter Bildung von Wasser wieder in Indigoblau über. Diese Umwandlung in die eine oder die andere Verbindung erfolgt so lange als noch Reductionsmittel (Zinnchlorür) im Ueberschuss vorhanden ist, erscheint jedoch beendigt, wenn alles Metallchlorür durch Lufteinwirkung in Metallchlorid verwandelt ist.

Mit minimalen Mengen von Indigoblau lässt sich diese Procedur noch verfolgen. Man stellt hierbei die Reaction zweckmässig in der Weise an, dass man z. B. zu einem Tropfen Indigoauflösung in einem kleinen Reagenscylinder ein paar Tropfen salzsaure Zinnchlorürlösung fügt, darauf einen Tropfen Kupferlösung hinzugibt, einen Augenblick erwärmt und die Flüssigkeit dann mittelst einer kleinen Capillarpipette aufsaugt. (Letztere construirt man einfach in der Weise, dass man ein Stück Glasröhre von etwa 4 Mm. Weite an beiden Seiten zu Capillarröhren so auszieht, dass in der Mitte noch ein kleiner etwas weiter cylinderförmiger Raum bleibt.) Hält man die kleine Pipette nun vertical und verschliesst mit dem Finger die obere Oeffnung, so erscheint die fast farblose Flüssigkeitssäule besonders an dem unteren Rande blau gefärbt; gibt man dem Röhrchen aber eine horizontale Lage, so dass Luft von der offenen Seite her eindringen kann, so färbt sich die Lösung augenblicklich schön blau.

Obige Reductionsmischung, wie ich sie kurzweg bezeichnen will, habe ich auch auf andere Farbstoffe wie z. B. Curcuma, Murexid, fleurs de garance, Rothholz, Lackmus und Orseille einwirken lassen, dabei aber nur bei den beiden letzteren besondere Beobachtungen gemacht. Als Lackmustinctur mit der Mischung behandelt wurde, färbte sich dieselbe roth und lieferte beim Erwärmen einen braunen flockigen Niederschlag. Das Filtrat hiervon war blass röthlich gefärbt und gab nach dem Zusatz von ein paar Tropfen Kupferlösung und darauf folgendem Umschütteln eine intensiv roth gefärbte Flüssigkeit, deren Farbe nach kurzer Zeit wieder verschwand, beim Schütteln mit Luft aber wieder hervortrat. Ein Stückchen Orseille des Handels lieferte mit

Zinnchlorürlösung erhitzt eine röthlich gelbe Flüssigkeit, die nach Zusatz von Kupferlösung und Umschütteln in hochroth überging, bald indessen sich wieder entfärbte, und durch Sauerstoffanziehung bei erneuertem Umschütteln in ihrem früheren Glanze wieder zum Vorschein kam.

Von dem oben mitgetheilten Verhalten des Indigoblaus lässt sich in der Analyse verschiedenartig Gebrauch machen. Zu Erkennung des Farbstoffs blau gefärbter Wolle, Seide und Baumwolle z. B. wird es jedenfalls, insbesondere im Verein anderer Probemittel (siehe diese Zeitschrift Bd. 4, p. 473 ff.) gute Dienste leisten. Als bestätigendes Prüfungsmittel für das Indigoblau, wie es zuweilen im Harn vorkommt (das sog. Uroglaucin) dürfte es ebenfalls sich brauchbar erweisen. Endlich kann auch Indigocarminlösung in Mischung mit Kupferlösung dazu verwendet werden, um Zinnoxydul von Zinnoxyd in salzsaurer Lösung zu unterscheiden. In letzterer Beziehung hat sich nach meinen Versuchen ergeben, dass diese Mischung dem zu gleichem Zweck vorgeschlagenen Gemisch von Ferricyankalium- und Eisenchloridlösung an Empfindlichkeit nicht nachsteht; am besten eignet sich hierzu für geringe Mengen von Zinn die Anwendung der Probe mit der Capillarpipette.

Dass auf die erwähnte Thatsache der Indigoblauumwandlung sich eine quantitative Bestimmungsmethode, (da z. B. Eisenchlorid in die farblose Mischung eingetropft das Blau hervorruft unter Ueberführung des Zinnchlorürs in -chlorid etc.), wird gründen lassen, halte ich nicht für unwahrscheinlich. Der hier berührte Gegenstand hat, wie ich glaube, noch in anderer Beziehung Interesse, und verdient derselbe jedenfalls noch eine grössere Untersuchung, auf die ich zu gelegener Zeit eingehen werde.

---

5. Ueber die Metamorphose des basischen Kobaltcarbonates bei höherer Temperatur, und über die Bestimmung des Kobalts als Sauerstoffverbindung.

Bei einer Arbeit über die rationelle Zusammensetzung des sog. salpetrigsauren Kobaltoxyd-Kalis, welches nach O. L. Erdmann's neuesten Untersuchungen eine, von der von Stromeyer ermittelten, abweichende Zusammensetzung besitzt, bin ich veranlasst worden diess Salz nach verschiedenen Richtungen hin zu studiren. Denn es ist ersichtlich, dass die Analyse des Salzes allein keinen Aufschluss über

die „Constitution" dieser Verbindung geben kann; es müssen auch die Zersetzungsproducte einer näheren Untersuchung gewürdigt werden. Unter Anderem wurde auch der bei 200° C. resultirende Rückstand untersucht, denn es musste entschieden werden, welche Verbindung des Kobalts mit Sauerstoff bei dieser Temperatur zurückbleibt, ob dieselbe wasserfrei oder wasserhaltig ist, ob sie aus der Verbindung direkt ausgeschieden wird, oder erst bei dieser Temperatur gebildet etc. Ich habe diese Untersuchung nach manchen Richtungen hin schon beendigt, enthalte mich vorläufig aber noch eines endgültigen Urtheils über die rationelle Zusammensetzung jener Verbindung, da ich dasselbe durch Mittheilung verschiedener Versuche und Anführung evidenter Thatsachen in kurzer Zeit eingehend zu begründen gedenke.

Hier theile ich einstweilen die Untersuchungen über die Metamorphose eines basischen Kobaltcarbonates mit, welche Resultate geliefert hat, die mit denen anderer Chemiker zum Theil in Harmonie zum Theil in Disharmonie stehen.

In seiner Abhandlung „über den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen", Abthl. 4 kommt H. Rose*) unter Anderem auch zu dem Resultat, „dass bei der Fällung des schwefelsauren Kobaltoxyds vermittelst kohlensauren Natrons vorzugsweise unter Ausscheidung von Kohlensäure und Aufnahme von Wasser die Verbindung $2\,\dot{\mathrm{Co}}\ddot{\mathrm{C}} + 3\,\dot{\mathrm{Co}}\dot{\mathrm{H}} + \dot{\mathrm{H}}$ gebildet wird, wie diess auch schon aus den früheren Versuchen von Setterberg, Winckelblech und Beetz hervorging. Diese Verbindung widersteht mit einer gewissen Hartnäckigkeit der ferneren Zersetzung durch Wasser. Wenn aber die chemische Masse des Wassers sehr vermehrt und Kochhitze angewandt wird, so wird, wie durch das Wasser, noch mehr Kohlensäure ausgeschieden und die Verbindung $\dot{\mathrm{Co}}\ddot{\mathrm{C}} + 2\,\dot{\mathrm{Co}}\dot{\mathrm{H}} + \dot{\mathrm{H}}$ gebildet. Es ist Beetz sogar geglückt, wie diess schon oben bemerkt wurde, durch längeres Kochen bei einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron noch mehr Kohlensäure auszutreiben, und die Verbindung $\dot{\mathrm{Co}}\ddot{\mathrm{C}} + 3\,\dot{\mathrm{Co}}\dot{\mathrm{H}} + \dot{\mathrm{H}}$ zu erhalten." Dass indessen auch noch Kobaltcarbonate von anderer Zusammensetzung existiren geht aus verschiedenen Forschungen hervor. Ein Kobaltcarbonat von bis jetzt noch unbekannt gewesener Zusammensetzung ist das, welches ich aus der chemischen Fabrik von Herrn Trommsdorf in Erfurt als „purissimum" bezogen habe. Dasselbe ist lilafarbig, sieht aus als sei es scharf getrocknet worden und

*) Pogg. Annal. Bd. 84, p. 553.

enthält noch geringe Mengen von Chlornatrium (0,48 Proc.), welche bei Angabe der folgenden Analysen in Abzug gebracht sind.

Nach 4 Stunden langem Trocknen auf 100° C. verloren 1,7476 Grm. des fein gepulverten Salzes 0,3182 Grm. = 18,21 Proc. an Gewicht.

Nach 5stündigem Trocknen bei derselben Temperatur bis zu constantem Gewicht erlitten 0,971 Grm. Substanz 0,1797 Grm. = 18,50 Proc. Wasserverlust.

Die bei 100° getrocknete Verbindung besitzt eine helle violette Farbe; sie hat in diesem Zustande grosse Neigung Wasser anzuziehen.

1,4988 Grm. des lufttrockenen Salzes wurden stark geglüht, dann mit etwas Salpetersäure befeuchtet und nochmals geglüht; erhalten 0,9385 Glührückstand. Hiervon wurden 0,9268 Grm. der Reduction mittelst Wasserstoffgases unterworfen und 0,6905 Grm. Kobalt erhalten, welche vom Theil aufs Ganze berechnet 46,08 Proc. Kobalt = 58,58 Proc. Kobaltoxydul entsprechen.

2,2845 Grm. Kobaltsalz gaben mit dem Fresenius-Will'schen Apparate untersucht 0,492 Grm. = 21,54 Proc. Kohlensäure.

1,5000 Grm. lieferten auf gleiche Art 0,327 Grm. = 21,8 Proc. Kohlensäure.

Hiernach berechnet sich die Formel: $\left.\begin{matrix}\Theta\overset{''}{C} \\ Co_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}Co \\ H\end{matrix}\right\}\Theta + 1\tfrac{1}{2} H_2\Theta$

oder $CoO, HO + 2(CoO, CO_2) + 3HO$, welche verlangt:

	Berechnet:			Gefunden:		
Kobalt	45,99	—	—	46,08	—	—
Sauerstoff	12,45	—	—	12,50	—	—
Kohlensäure	22,86	—	—	—	21,54	21,80
Wasser	18,70	18,50	18,21	—	—	—
	100,00					

0,7714 Grm. des Salzes lieferten nach 12 Stunden langem Erhitzen auf 200° C. 0,2745 Grm. Verlust = 35,58 Proc., und verwandelten sich dabei in ein tief schwarzes Pulver, welches jedoch noch einen Stich ins Braune besitzt. Dasselbe löst sich in Salzsäure in der Wärme unter starker Chlorentwickelung, ist wasserhaltig und frei von Kohlensäure.

1,7476 Grm. auf 200° C. erhitzt lieferten einen Verlust von 0,6192 Grm. = 35,43 Proc.

Bei dem ersten Versuche wurden daher aus 100 Thln. des kohlensauren Salzes 100 — 35,58 = 64,42 Proc., bei dem zweiten 100 — 35,43 = 64,57 Proc. der schwarzen Verbindung erhalten.

Von der bei 200° C. erhaltenen schwarzen Verbindung wurden, nachdem sie längere Zeit an der Luft gelegen hatte, verschiedene Analysen ausgeführt.

a. Analysen der lufttrockenen Substanz.

0,9117 Grm. der Verbindung gaben nach 4 Stunden langem Trocknen bei 100° C. 0,0404 Grm. = 4,43 Proc. Wasser.

1,0284 Grm. mit Wasserstoff reducirt lieferten 0,6672 Grm. Kobalt = 64,88 Proc.

1,0291 Grm. mit Wasserstoff reducirt gaben 0,4055 Grm. Wasser.

In zwei Portionen wurde der wirksame Sauerstoff bestimmt (siehe Seite 66) und darin gefunden 5,75 und 5,88 Proc.

b. Analysen der bei 100° getrockneten Substanz:

0,7976 Grm. im Wasserstoffstrom reducirt, liessen 0,5396 Grm. = 67,65 Proc. Kobalt zurück.

0,4500 Grm. gaben auf gleiche Art 67,98 Proc. Kobalt.

Berechnet man die bei der Reduction von 1,0291 Grm. Substanz gelieferte Wassermenge auf Procente, so resultirt die Zahl 39,40. Subtrahirt man hiervon die den 64,88 Proc. Kobalt entsprechende Wassermenge (19,79), so bleibt 19,61, wovon nach Abzug der den 5,82 Proc. (Mittel) wirksamen Sauerstoffs entsprechenden Wassermenge (= 6,55) 13,06 Proc. für das in der Verbindung ursprünglich vorhandene Wasser restiren.

Der Verbindung kommt daher sehr annähernd die Formel $Co_3\Theta_2 + H_2\Theta = Co_2O_3, CoO, 2\,HO$ zu, wie folgende Zusammenstellung ergibt:

	Berechnet:	Gefunden:
Kobalt	63,89 Proc.	64,88 Proc.
Sauerstoff	17,34 »	17,59 »
Wirksamer Sauerstoff	5,77 »	5,82 »
Wasser	13,00 »	13,06 »

Das lufttrockene Oxyduloxyd verliert beim Trocknen auf 100° 4.43 Proc.: es bleiben also noch in der Verbindung 13,06 — 4,43 = 8.63 Proc. Die bei 100° getrocknete Substanz hat die Zusammensetzung: $2\left(\begin{matrix} 2\,\overset{\prime\prime\prime}{Co_2} \\ , \\ H_2Co_2 \end{matrix}\right\}\Theta_5) + \frac{1}{2}H_2\Theta = 4(Co_2O_3.\,CoO.\,HO) + HO.$

	Berechnet:	Gefunden:			
Kobalt	67.17 Proc.	67,65	67,98	—	Proc.
Sauerstoff	24,29 »	—	—	—	»
Wasser	8,54 »	—	—	8,63	»

Erhitzt man auf 110° C., so tritt noch mehr Wasser aus, und die Verbindung entspricht der Zusammensetzung $4\left(\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}\\ \overset{'}{Co}\end{matrix}\right\}\Theta_2\right) + 1\frac{1}{2}H_2\Theta$.

Die bei 200° C. resultirende Verbindung hat bei dieser Temperatur die Formel: $4\left(\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}\\ \overset{'}{Co}\end{matrix}\right\}\Theta_2\right) + H_2\Theta$. Das Wassèr wurde hierin nur qualitativ nachgewiesen. Eine Bestätigung für diese Formel ergibt sich jedoch aus mehreren Versuchen. So z. B. aus der Entstehungsweise aus dem Kobaltcarbonat, dessen Metamorphose bei der Temperatur 200° C. folgende Gleichung interpretirt:

$$2\left[2\left.\begin{matrix}\overset{''}{C}\Theta\\ \overset{'}{Co_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\left.\begin{matrix}H\\ Co\end{matrix}\right\}\dot{\Theta} + 3H_2\Theta\right] + \Theta_2 = \left[4\left(\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}\\ \overset{'}{Co}\end{matrix}\right\}\Theta_2\right) + H_2\Theta\right] + 7H_2\Theta + 4\overset{''}{C}\Theta|\Theta.$$

100 Thle. des Carbonates liefern Procente der schwarzen Verbindung:

Berechnet:	Gefunden:
64,93.	64,42. 64,57.

H. Rose hat diese Verbindung höchst wahrscheinlich auch unter den Händen gehabt. Beim Erhitzen eines Kobaltcarbonates, welches im Hundert 71,66 Kobaltoxydul, 16,04 Kohlensäure, 12,3 Wasser enthielt, auf 200° C. gewann derselbe ein tief schwarzes Pulver, das keine Spur von Kohlensäure, aber noch Wasser enthielt.

Rose sagt*): „Nimmt man wegen der tiefschwarzen Farbe an, dass das erhaltene Pulver reines Superoxydhydrat gewesen sei, so entspricht dasselbe der Zusammensetzung $4\,\dddot{Co} + \dot{H}$, denn 0,677 Grm. des schwarzen Pulvers gaben durch Reduction vermittelst Wasserstoffgas 0,470 Grm. Kobaltmetall, dem 0,661 Grm. Superoxyd entsprechen. Aber diese würden 0,679 Grm. $\dot{H}\,\dddot{Co}^4$ liefern. Dieses Hydrat des Superoxyds ist also von ganz anderer Zusammensetzung als die bisher bekannten, von Hess und von Winkelblech untersuchten, welche gegen ein Atom des Superoxyds 2 und 3 Atome Wasser enthalten."

„Es wird diese Annahme dadurch bestätigt, dass das schwarze Pulver, welches sich durchs Glühen im verschlossenen Platintiegel in die Verbindung $\dot{Co} + \dddot{Co}$ zerlegt, nahe die Menge desselben gab, die die Verbindung $\dot{H}\,\dddot{Co}^4$ hätte liefern müssen; denn jene 0,677 Grm.

---

*) a. a. O. p. 558.

des schwarzen Pulvers gaben vor der Reduction im bedeckten Tiegel 0,643 Grm. von jener Verbindung, welche eine weit minder schwarze Farbe hatte. Dass diese wirklich in diesem Fall aus $\dot{Co} + \dddot{Co}$ bestand, ergab sich daraus, dass sie nach der Reduction 0,470 Grm. metallisches Kobalt lieferte. Nun aber würden 0,677 Grm. $\ddot{H}\dddot{Co}^4$ der Rechnung nach 0,639 Grm. $\dot{Co}\ddot{Co}$ geben müssen, was nahe mit der Zahl 0,643 übereinstimmt."

Die Verbindung, welcher Rose hier gedenkt war aber jedenfalls nichts anderes als ein wasserhaltiges Oxyduloxyd und zwar ein solches, welches noch mehr Wasser enthielt als die direct bei 200° C. entstehende Verbindung. Dass letztere an der Luft stehend Wasser aufnimmt, ergeben die vorhin angeführten Versuche; weitere Versuchsreihen über die Wasseraufnahme nach gewissen Zeitabschnitten theile ich weiter unten mit. Rose's Verbindung muss, wenn wir für einen Augenblick die Berzelius'sche Schreibweise beibehalten wollen, folgendermaassen zusammengesetzt gewesen sein $(\dot{Co}\dddot{Co})^4 + 3\dot{H}$. Ob die Verbindung direct nach ihrer Erhitzung auf 200° C. oder erst nach mehrstündigem Stehen an der Luft analysirt wurde, geht aus den Rose'schen Angaben nicht hervor. Mein Ausspruch indessen erhält Begründung durch folgende vergleichende Zusammenstellung:

0,676 Grm. $4\left(\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Co_2}\\ \overset{,}{Co}\end{matrix}\right\}\Theta_2\right) + 1\frac{1}{2}H_2\Theta$ geben 0,47 Grm. Kobalt.

0,677 » „schwarzes Pulver" gaben Rose 0,47 Grm. Kobalt.

0,677 » $4\left(\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Co_2}\\ \overset{,}{Co}\end{matrix}\right\}\Theta_2\right) + 1\frac{1}{2}H_2\Theta$ geben 0,6411 Grm. Kobaltoxyduloxyd.

0,677 » „schwarzes Pulver" gaben Rose 0,643 Grm. Kobaltoxyduloxyd.

Man ersieht hieraus, dass die Versuche Rose's mit meiner Anschauung viel übereinstimmender sich gestalten.

Versuche über die Mengen Wasser, welche von der bei 200° getrockneten Verbindung nach bestimmten Zeitpunkten aufgenommen werden.

1,1368 Grm. schwarze Substanz, getrocknet bei 200° nahmen
nach 3 Tagen 0,0820 Grm. an Gewicht zu.
„ 5 „ 0,0835 „ „ „ „

Aus den vorhergehenden Versuchen sowohl, als auch aus den weiter unten angeführten erhellt, dass hierbei nicht Sauerstoff, sondern Wasser angezogen wird

Nach 5 Tage langem Stehen an der Luft nehmen also **1,1368** Grm. 0,0835 Grm. Wasser auf und verwandeln sich in die Verbindung (1,2203 Grm): $4\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Co_2}\\Co\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 3\,H_2\Theta$.

Aufgenommenes Wasser:

berechnet:	gefunden:
7,20 Proc.	7,34 Proc.

Beim Erhitzen auf 110° C. gaben 1,2203 der letzteren Verbindung 0,065 Grm. Wasser ab = 5,32 Proc. Unter Verlust der Hälfte des Wassers geht die Verbindung in: $4\left.\begin{matrix}Co_2\\Co\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 1\,{}^1\!/_2\,H_2\Theta$ über.

Ausgetretene Wassermenge:

berechnet:	gefunden:
5,04 Proc.	5,32 Proc.

2,1098 Grm. Kobaltcarbonat wurden unter Umrühren in einer Platinschale auf einer dünnen Eisenplatte so lange erhitzt bis die ganze Masse in ein schwarzes Pulver verwandelt erschien. Die Platte war schliesslich schwach rothglühend und hinterblieben, da die Temperatur über 200° C. gestiegen war, nur 1,2926 statt 1,3207 Grm. Kobaltoxyduloxyd *).

1,2926 Grm. wogen, nachdem sie 2 Stunden an der Luft gestanden.	1,3356 Grm.,
nach 3 1/2 Stunden	1,3458 »
» 5 »	1,3536 »
» 18 »	1,3736 »
» 19 »	1,3754 »

Von der letzten Wägung wurden nun 0,2266 Grm. abgewogen und darin nach der Seite 63 angegebenen Methode der wirksame Sauerstoff bestimmt. Gefunden 6,44 Proc.

Aus 1,2926 Grm. Oxyduloxyd waren also nach 19 Stunden 1,3754 Grm. Hydrat geworden, welches 6,01 Proc. Wasser enthielt; 100 — 6,01 = 93,99 Proc. müssten demnach $Co_3\Theta_2$ gewesen sein. In letzteren sind der Berechnung nach 6,24 Proc. wirksamer Sauerstoff enthalten, gefunden wurden 6,44 Proc.

Es erscheint als sehr wahrscheinlich, dass auch das Hydrat $2\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Co_2}\\Co\end{matrix}\right\}\Theta_2 + H_2\Theta = 2(Co_2O_3,CoO,HO)$ existirt, dessen Bildung bei der

*) Hierbei war auch etwas Substanz mechanisch mit fortgerissen worden, was sich, wenn die Temperatur etwas rasch gesteigert wird, kaum vermeiden lässt.

Temperatur von etwa 105° aus dem oben genannten lufttrockenen Hydrate erfolgen könnte. Es wäre diess dann ein Analogon des Oxydhydrates, welches man nach meinen früheren Versuchen erhält *), wenn das lufttrockene Oxyd $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + H_2\Theta$ oder das über Schwefelsäure getrocknete $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ der Temperatur 100° C. bis zu constantem Gewichte ausgesetzt werden. Es resultirt dann: $2\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + H_2\Theta =$ $2(Co_2O_3, 2\,HO)$. Der acide Wasserstoff würde darin von 2 At. monovalentem Co substituirt.

Versuche über die Gewichtszunahme geglühter Kobaltoxyduloxydhydrate nach bestimmten Zeitpunkten.

1,1496 Grm. des vorhin erwähnten 19 Stunden gestandenen Oxyduloxydhydrates wurden 1/4 Stunde lang über einer Bunsen'schen Gasflamme bei starkem Gasdruck in einem offenen Platinschälchen zum Rothglühen erhitzt und erhalten 1,0276 Grm. Als letzteres nach der Wägung eine Stunde offen an der Luft gestanden, betrug das Gewicht 1,0346 Grm.

1,2203 Grm. des Hydrates, welches aus der, während 5 Tage dauerndem Stehen an der Luft bei 200° C. erhaltenen schwarzen Verbindung resultirte, (siehe oben) wogen:

nach 10 — 15 Minuten langem Erhitzen über einer Bunsen'schen Gasflamme	1,0816 Grm.,
10 Minuten länger erhitzt	1,0524 »
10 » » »	1,0520 »
nach 1stündigem Stehen an der Luft	1,0560 »
nach 2 Stunden	1,0568 »
nach 24 Stunden	1,0588 Grm.
Hierauf wurde wieder 15 Minuten lang zum Rothglühen erhitzt, erhalten	1,0562 Grm.

Zum Schlusse wurde das letzte Product 1/4 Stunde lang einer heftigen Rothglühhitze über dem Gasgebläse ausgesetzt, erhalten 1,0108. Letzteres war eine graubraune, ziemlich cohärente Masse, deren obere Schichte schwarz von Kobaltoxyduloxyd gefärbt war. Proust **) sagt schon, dass beim heftigen Glühen des Kobaltoxydes Kobaltoxydul erhalten wird, und in der That war diess auch hierbei gebildet wor-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 125, p. 198.
**) Journ. Phys. Bd. 63, p. 421 ff.

den. Denn als ein Theil der unteren graubraunen Particen mit Salzsäure erhitzt wurde, konnte kein Chlorgeruch wahrgenommen werden. Betrachtet man das erhaltene Glühproduct ganz als reines Kobaltoxydul, so waren in 1,1368 Grm. der bei 200° C. getrockneten Verbindung 0,7952 Grm. = 69,95 Proc. Kobalt enthalten. Die Rechnung verlangt 70,8.

In allen den nach 10—15 Minuten langem Glühen bei Luftzutritt erhaltenen Producten, wurde, wenn dieselben eine halbe Stunde nach dem Erkalten noch der Luft ausgesetzt waren, Wasser gefunden. Ich habe diese Versuche mit ungewogenen Quantitäten ausgeführt, da über das Wieviel des aufgenommenen Wassers schon die vorhergehenden Versuche belehrt haben.

Von einer Kobaltlösung, welche bereitet war durch Auflösen von genau 4 Grm. chemisch reinem Kobalt *) in Salpetersäure und Verdünnen der Flüssigkeit auf 250 CC. wurden 10 CC. abgemessen, im Platintiegel auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und im halb bedeckten Tiegel über einer Gasflamme bis zum constanten Gewicht geglüht. Die anfangs stattfindenden Schwankungen zeigen folgende Versuche:

Platintiegel + Glühproduct	=	25,3665	Grm.
		25,3575	»
		25,3600	»
		25,3540	»
		25,3665	»
		25,3660	»
Platintiegel + Glühproduct	=	25,3660	»
— Gewicht des Tiegels	=	25,1470	»
Oxyduloxyd	=	0,2190	Grm.

Diese Menge entspricht 0,1608 Grm. Kobalt anstatt 0,1600 Grm. **) Bei der Reduction im Wasserstoffstrom gab das Oxyduloxyd 0,160 Grm. d. i. genau die angewandte Menge des Metalls.

10 CC. der Lösung wurden wie vorhin behandelt, das erhaltene Oxyduloxyd schliesslich aber mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet

*) Diess erhielt man durch Erhitzen von umkrystallisirtem wasserfreiem Kobaltipentaminchlorid bis alles Ammoniak etc. entwichen war und reines Chlorkobalt zurückblieb, welches darauf im Wasserstoffstrome reducirt wurde.

**) Würde man dieselbe nach Beetz als Co_6O_7 annehmen, so berechneten sich daraus 0,1663 Grm. Kobalt anstatt 0,1600.

und bis zum constanten Gewicht erhitzt; erhalten 0,42275 Grm. Sulfat, entsprechend 0,16085 anstatt 0,1600.

Aus den angeführten Versuchen, sowie aus meinen früheren Erfahrungen geht hervor:

1) dass beim Erhitzen der Kobaltoxydhydrate auf 200° C. nicht alles Wasser ausgetrieben wird. Bestätigung der Versuche von H. Rose;
2) dass beim Glühen des Kobaltoxyduloxydes oder -hydrates bei Luftzutritt über dem Gasgebläse bis zur Hellrothglühhitze in der Hauptsache Kobaltoxydul erhalten wird mit einer Schichte von Oxyduloxyd, welche während dem Erkalten gebildet wird. Bestätigung der Oxydulbildung von Proust, der Sauerstoffanziehung von Rose, Russell;
3) dass bei der Bestimmung des Kobalts als Sauerstoffverbindung immer fehlerhafte Resultate erlangt werden, wenn
   a) nicht stark und lang genug bei Luftzutritt erhitzt wird;
   b) das Glühproduct einige Zeit an der Luft stehen bleibt, bevor es gewogen wird. Und zwar desshalb, weil
      α) eine Aufnahme von Sauerstoff während dem Erkalten und
      β) eine Aufnahme von Wasser nach demselben immer zu befürchten ist.

Glüht man längere Zeit und bei halb bedecktem Tiegel ein Kobaltoxyd, so erhält man ein Product, welches gleich nach dem Erkalten gewogen mit der Ansicht, dass es aus Oxyduloxyd bestehe, ganz übereinstimmt. Auf diese Weise erhält man, wie auch Fresenius pag. 226 seiner quantit. Anal. (1862) anführt, genaue Resultate *). Das durch längeres Glühen dichter und compacter gewordene Oxyduloxyd hat auch weniger Neigung Wasser anzuziehen, als die lockeren Producte, wie sie bei einer Temperatur von 200° C. resultiren. Sicherer ist jedenfalls noch die Wägung als Kobaltsulfat, in welches sich ja alle Kobaltoxyde durch Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure und vorsichtiges Glühen leicht überführen lassen. Hat man aber ein Kobaltoxydul, welches durch Fällung mittelst Alkalis erhalten wurde, so ist dasselbe nach den Erfahrungen verschiedener Chemiker immer alkalihaltig und nach Rose auch säurehaltig. Ein directes Ueberführen in Kobalt-

*) Siehe auch Rammelsberg, Pogg. Ann. Bd. 78, p. 44.

oxyduloxyd oder Kobaltsulfat, sowie auch in Kobaltmetall, führt nach allen Erfahrungen zu ungenauen Resultaten*); es muss stets die Fällung als Schwefelkobalt durch Abscheidung mit Schwefelammonium vorausgehen.

Bei Ausführung der Analysen bin ich durch Herrn Julius Schweisgut auf das Beste unterstützt worden, wofür ich demselben hiermit meinen verbindlichen Dank ausdrücke.

---

6. Ueber die Farbenintensität und das Absorptionsspectrum des Ammoniumsulfomolybdats, sowie über die Nachweisung der Molybdänsäure in Mineralien.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine stark mit Ammoniak übersättigte Lösung von unreiner Molybdänsäure in verd. Salzsäure erhielt A. Bodenstab **) kleine hochrothe Krystalle, welche die Analyse als aus NH_4S, MoO_2S ($= NH_4MoS\theta$) bestehend zu erkennen gab. Die anfangs gelbe Flüssigkeit hatte dabei eine dunkel rothbraune Farbe angenommen. Debray***) erhielt beim Vermischen concentrirter Lösungen von Schwefelammonium und molybdänsaurem Ammon bei niederer Temperatur kleine nadelförmige Krystalle, die er aber nicht näher untersucht hat; es ist wahrscheinlich, dass diese mit denen, welche auf die erstere Art erhalten werden, identisch in ihrer Zusammensetzung sind. Bei höherer Temperatur verläuft der Process indessen anders. Bringt man Molybdänsäure mit Ammoniak und gelbem Schwefelammonium zusammen und erhitzt einige Zeit zum Kochen, so erhält man, sobald das Schwefelammonium nicht sehr concentrirt war oder nicht in grossem Ueberschusse angewandt wurde, eine intensiv dunkelrothe, fast blutrothe Lösung und einen flockigen braunschwarzen Niederschlag, der hie und da durchsetzt ist mit kleinen glitzernden Krystallen. Ich hoffe diese Versuche später noch weiter führen zu können und theile einstweilen die für die analytische Chemie interessanten Beobachtungen mit.

Die rothen Sulfomolybdänammonlösungen, worin das Molybdän als Oxysulfid enthalten zu sein scheint, besitzen eine grosse Farbenintensi-

---

*) Ueber den Grad der Ungenauigkeit belehren Gauhe's Versuche, diese Zeitschrift Bd. 4, p. 54.

**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 78, p. 186 (1859).

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 108, p. 256 (1858).

tät; noch in hohem Grade verdünnte Lösungen zeigen eine gelbe Farbe, wie folgende Versuche zeigen.

1) 1 Grm. reine Molybdänsäure wurde in 10 CC. Ammoniakflüssigkeit aufgelöst und darauf nach Zusatz von 15 CC. hell orangegelbem Schwefelammonium einige Minuten gekocht. Die Flüssigkeit erschien intensiv dunkelroth mit einem Stich ins Gelbbraune. Nach dem Verdünnen auf 250 CC. hatte die Flüssigkeit den Farbenton, wie ihn eine sehr concentrirte Lösung von saurem chromsaurem Kali zeigt.

2) 10 CC. der Lösung 1) wurden durch Zusatz von Wasser auf 1000 CC. gebracht. Die Flüssigkeit besass eine tief gelbe Farbe mit einem Stich ins Röthliche.

3) 20 CC. der Lösung 2) wurden auf 500 CC. verdünnt, das Wasser erschien noch hell citronengelb gefärbt.

4) 10 CC. der Lösung 2) wurden durch Zusatz von Wasser auf 500 CC. gebracht. Die Flüssigkeit war jetzt ganz blassgelb gefärbt.

Bei dem Versuche 3) waren in 500 CC. 0,8 Milligramm Molybdänsäure gelöst. Als 5 CC. der Flüssigkeit mit 5 CC. reinem Wasser, wobei als Hintergrund eine weisse Wand diente, verglichen wurden, konnte die gelbe Farbe der Lösung noch deutlich wahrgenommen werden. 0,0008 Mgrm. Molybdänsäure im Zustande von rothem Ammonsulfomolybdat ertheilen also dem Wasser noch eine deutlich wahrnehmbare Färbung. 5 CC. der Lösung 4) gaben in der ausserordentlichen Verdünnung keine deutlich warnehmbare Färbung, dieselbe ist nur noch in grösseren Schichten zu erkennen.

Als die Lösung 1) verstopft einige Wochen im Dunklen gestanden hatte, waren lachsfarbene Flocken niedergefallen, die sich nach einiger Zeit noch vermehrten. Die Flüssigkeit hatte dabei ihre Farbe in dunkelziegelroth umgeändert. Die verdünnten blassgelben Lösungen waren nach einigen Wochen langem Stehen in offenen Gefässen farblos geworden. Auf dem Boden der letzteren sassen hellbraune Flocken und in Lösung befand sich noch molybdänsaures Ammoniak, welches auf verschiedene Art nachgewiesen wurde.

Im Bande 2 dieser Zeitschrift Seite 36 habe ich meine Untersuchungen über das Verhalten von Sulfocyankalium zu den Molybdänoxydlösungen beschrieben und auch angeführt, auf welche Art es gelingt noch sehr geringe Mengen von Molybdänsäure zu erkennen. Welches Verhalten das Sulfocyankalium zu der „Ammoniumsulfomolybdat" enthaltenden Lösung äussert, lehren folgende Versuche:

Bringt man zu 5 CC. der dunkelziegelrothen Flüssigkeit, welche in solcher Menge braungelb erscheint, Sulfocyankalium, so ist augenblick-

lich keine Farbenveränderung wahrzunehmen, auch nicht nach dem Zusatz von Aether und kräftigem Umschütteln. Fügt man aber jetzt 2—3 CC. einer mässig verdünnten, stark salzsauren Lösung von Zinnchlorür hinzu und schüttelt um, so löst sich Sulfocyanmolybdän mit intensiv orangerother Farbe in dem Aether auf. Wird letzterer nun mit einer Pipette hinweggenommen und in eine Porzellanschale fliessen gelassen, so erscheint die Flüssigkeit nach kurzer Zeit, besonders, wenn man einige Mal darüber hinbläst, um Aether zu verdampfen und die Luft wirksamer zu machen, intensiv carminroth oder fast ganz so gefärbt wie eine nicht zu concentrirte Fuchsinlösug. Aus der vom Aether befreiten Flüssigkeit, die sich nach wenigen Minuten schon trübt, fallen nach einigen Stunden ziegelrothbraune Flocken. Die ätherische Lösung färbt Papier blassroth, thierische Haut rothbraun. Seide wird dadurch ebenfalls gefärbt; trocken sieht dieselbe schön rothmahagonibraun aus mit lebhaftem Stich ins Carminrothe. Bringt man dieselbe jedoch in Ammoniak, so verschwindet augenblicklich die Farbe, denn die Aetzalkalien zersetzen das Sulfocyanmolybdän. — Eine frisch bereitete Lösung von Ammoniumsulfomolybdat zeigt im Wesentlichen dieselben Erscheinungen gegen Sulfocyankalium, wie sie hier für die einige Wochen gestandene ziegelrothe Lösung beschrieben worden sind. Bei Zusatz von Zinnchlorür bildet sich braunschwarzes Schwefelzinn.

Wenn man zu einer Auflösung von Molybdänsäure in Ammoniakflüssigkeit salzsaure Zinnchlorürlösung *) gibt, so resultirt schon in der Kälte eine braune Flüssigkeit, die nach Zusatz von Sulfocyankalium dunkelbraunroth wird. Aether, damit geschüttelt, färbt sich orangeroth. Mit Luft in Berührung geht diese Farbe in Carminroth über. Man muss hieraus schliessen, dass salzsaure Zinnchlorürlösung die Molybdänsäure in der Weise zersetzt, dass Molybdänsesquichlorür entsteht, welches durch Sulfocyankalium in das entsprechende Sesquisulfocyanür umgewandelt wird. Letzteres löst sich in Aether mit orangegelber Farbe, und geht durch Luft- resp. Sauerstoffeinwirkung in das in Aether mit carminrother Farbe lösliche Sulfocyanid über. Folgender Versuch liegt dieser Anschauung noch besonders zu Grunde.

Es wurde zu einer abgewogenen Menge Molybdänsäure nach deren Auflösung in Ammoniak so viel einer stark salzsauren Zinnlösung von

*) Compacte Stückchen von Molybdänsäure in salzsaure Zinnchlorürlösung eingetragen und damit erhitzt, färben sich unter oberflächlicher Umwandlung in molybdänsaures Molybdänoxyd intensiv blau.

bekanntem Gehalte an Chlorür *) gefügt, dass durch letzteres die Molybdänsäure gerade auf in Molybdänsesquioxydul zersetzt werden musste:

$$Mo_2\Theta_3 + 6HCl + 3SnCl = Mo_2Cl_3 + 3H_2\Theta + 3SnCl_2.$$

Hierauf wurde eine abgewogene Menge von Sulfocyankalium hinzugegeben, gerade so viel als das entstandene Molybdänsesquichlorür beansprucht um in die entsprechende Sulfocyanürverbindung überzugehen:

$$\left.\begin{matrix}Cl_3\\ '''\\ Mo_2\end{matrix}\right\} + 3\left.\begin{matrix}Cy\\ K\end{matrix}\right\}S = 3KCl + \left.\begin{matrix}Cy_3\\ '''\\ Mo_2\end{matrix}\right\}S_3.$$

Letztere wurde nun durch Schütteln mit Aether darin gelöst und nach Hinzufügung von etwas Salzsäure der Luft längere Zeit exponirt. Nach Verdunstung des Aethers blieb ein braunrother Rückstand, der durch Schütteln nach Zusatz von Aether, Wasser und Salzsäure in Lösung gebracht wurde. Hatte der Sauerstoff der Luft nun in der Art gewirkt, dass er das Cyanür in Cyanid umwandelte, so musste jetzt in der unter der Aetherschichte stehenden Flüssigkeit Molybdänchlorid enthalten sein und letzteres nach Zusatz von Sulfocyankalium sogleich eine Bildung von dem Sulfocyanmolybdän veranlassen, welches sich in Aether mit carminrother Farbe löst. Der Versuch ergab in der That, dass diese Schlussfolgerung richtig war; die Aetherschichte erschien schön carminroth. Die Umsetzung durch Sauerstoffeinwirkung drückt folgende Gleichung aus:

$$4\left.\begin{matrix}Cy_3\\ '''\\ Mo_2\end{matrix}\right\}S_3 + 4HCl + \Theta_2 = 6\left.\begin{matrix}Cy_2\\ ''\\ Mo\end{matrix}\right\}S_2 + 2MoCl_2 + 2H_2\Theta.$$

Das optische Verhalten der Ammoniumsulfomolybdatlösungen ist nicht ohne Interesse. Zu meinen Versuchen diente ein kleiner Bunsen'scher Spectralapparat, und gebrauchte ich als Lichtquelle abwechselnd sowohl eine leuchtende (Fischschwanz-) Gasflamme, als auch Sonnenlicht, welches von einer weissen Wand reflectirt, durch das Prisma zerlegt, ein klares Spectrum mittelst des Fernrohrs zu erkennen gab. Die Lichtquelle zur Beleuchtung der Scala war entweder eine Leuchtgasflamme oder stark zerstreutes Tageslicht. — Verhältnissmässig concentrirte Ammoniumsulfomolybdatlösungen, z. B. solche, welche 2,5 bis 4 Grm. Molybdän in 1000 CC. Flüssigkeit enthalten, absorbiren vom Anfang des Spectrums links bei Roth bis an die äusserste Gränze von Gelb fast gar nicht das Licht. Hat die Scala die Einstellung, dass

*) Der Gehalt an Chlorür wurde nach der Methode der Eisenoxydbestimmung nach Fresenius ausgeführt.

die Fraunhofer'sche Linie F mit dem Theilstrich 90 der Scala zusammenfällt, so ist die ganze rechte Seite des Spectrums bis zu 63 (vom Anfang an gerechnet) absorbirt. Diess gilt für eine Dicke der Flüssigkeitsschichte von 1 Cm. Verdünnt man die Flüssigkeit bei gleicher Dicke der Schichte allmählich mit Wasser, so erscheint das Spectrum mehr aufgehellt, und gibt bei einer Concentration von 0,027 Grm. Molybdän in 1000 CC. Flüssigkeit nur eine Auslöschung des Lichtes, welches über die Linien b und F hinaus, genauer von etwa 85 bis 110 der Scala, fällt. Dieses Spectralband zeigt keine sehr scharfe Abgränzung, letztere sowohl wie die Absorption selbst erscheint kräftiger, wenn die Concentration der Lösung so beschaffen ist, dass in 1000 CC. derselben 0,04 bis 0,045 Grm. Molybdän in Form von Ammoniumsulfomolybdat enthalten sind, somit 1 Grm. in 22,000 bis 25,000 CC.

Die optische Prüfung der übrigen hierher gehörenden in Schwefelammonium löslichen Schwefelverbindungen (Verbindungen des Schwefels mit den Metallen Iridium, Wolfram, Gold, Platin und den Nichtmetallen Selen und Tellur) habe ich mit Ausnahme von Schwefelarsen, Schwefelantimon und Schwefelzinn noch nicht vorgenommen. Letztere, wie auch einige der übrigen in diese Gruppe zählenden Verbindungen, geben keine besonders gefärbten Ammoniumsulfidlösungen und zeigten daher auch wie vorauszusehen war keine Spectralbänder.

Im Verein mit anderen Prüfungsmitteln gibt aber das optische Verhalten des Ammoniumsulfomolybdats ein gutes Mittel ab, um geringe Mengen von Molybdänsäure nach deren Isolirung in Mineralien zu erkennen. Letztere habe ich z. B. mit aller Evidenz in dem vanadinhaltigen Eisen-Bohnerz von Haverloh am Harz nachgewiesen, in welchem das Vorkommen von Molybdänsäure bis jetzt noch fraglich war *). Das Verfahren, welches man hierbei, besonders bei Aufsuchung geringer Mengen, zweckmässig einschlägt, ist folgendes.

Ich führe als Beispiel den Gang der Analyse an, welchen ich bei Aufsuchung der Molybdänsäure im obigen Eisenerze eingehalten habe, und der als Norm für ähnliche Fälle etc. dienen kann. Nach Wöhler's Angaben, (die ich mir erlaube mit seinen eigenen Worten hier wiederzugeben), schmilzt man das fein gepulverte Erz, welches vorher mit 1/3 seines Gewichtes Salpeter innig vermischt worden ist eine Stunde

*) Vergl. „Die Mineralanalyse in Beispielen" von F. Wöhler, Göttingen 1861, p. 150.

lang bei einer schwachen Glühhitze. „Nach dem Erkalten wird die Masse zerrieben und mit wenigem Wasser ausgekocht."

„Die abfiltrirte Lösung wird unter starkem Umrühren mit Salpetersäure neutralisirt, jedoch mit der Vorsicht, dass sie noch schwach alkalisch bleibt, und dass nicht salpetrige Säure frei wird, welche die Vanadin- und die Chromsäure reduciren würde *). Der dabei sich abscheidende Niederschlag von Thonerde und Kieselsäure wird abfiltrirt."

„Sie wird alsdann mit einer Lösung von Chlorbarium und Ammoniak versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Derselbe besteht aus den Barytsalzen der obengenannten Säuren. Er wird abfiltrirt, gewaschen und noch nass mit einem nicht zu grossen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure gekocht. Die davon abfiltrirte rothgelbe Säure-Lösung wird mit Ammoniak gesättigt, durch Abdampfen concentrirt und ein Stück Salmiak hineingestellt. In dem Maasse wie sie sich damit sättigt, scheidet sich vanadinsaures Ammoniak als weisses oder gelbes Krystallpulver ab, welches nach seiner vollständigen Abscheidung abfiltrirt und mit gesättigter Salmiaklösung gewaschen wird." — Das Filtrat versetzt man nun mit salzsaurer Zinnchlorürlösung im Ueberschuss und erhitzt zum Kochen, kühlt dann ab, fügt Sulfocyankaliumlösung in nicht zu geringer Menge hinzu und schüttelt mit Aether. Die bei Anwesenheit von Molybdän nun braungelb bis rothbraun gefärbte Aetherschichte wird mit einer Pipette hinweggenommen, die Flüssigkeit mit einer neuen Portion Aether nochmals geschüttelt und die beiden Aetherlösungen in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade vorsichtig verdampft. Die Anwesenheit des Molybdäns gibt sich nun einfach durch den Uebergang der bräunlichen Farbe des Aethers in Fuchsinroth zu erkennen und kann, da die Molybdänverbindung nun isolirt ist, leicht auf andere Art noch bestätigend geprüft werden. Zu dem Zweck übergiesst man den Abdampfungsrückstand mit etwas conc. Salpetersäure, dampft wieder ab und stellt dann einige Löthrohrreactionen, unter denen die gelblich-grüne Flammenfärbung bei Zusatz von etwas Salmiak und Salzsäure, das Verhalten zu Borax und Phosphorsalz in der Oxydations- und Reductionsflamme, sowie die Bunsen'schen Flammenreactionen **) als die sichersten erscheinen.

*) Salpetrige Säure wirkt auch etwas reducirend auf Molybdänsäure. Bn.

**) Diese Zeitschrift Bd. 5, p. 374.

Als 10 Grm. des oben genannten Bohnerzes in Arbeit genommen wurden, resultirte eine stark gelb gefärbte Aetherschichte, deren Farbe mit viel Luft in Berührung kommend augenblicklich in schön dunkelhochroth überging.

Als ich 30 Grm. des obigen Erzes nach Wöhler's Gang zunächst behandelte und im Uebrigen wie angegeben weiter verfuhr, dabei den Abdampfungsrückstand mit conc. Salpetersäure nach deren Verjagung in Ammoniak und conc. Schwefelammonium löste, erhielt ich noch ein deutliches, wenn auch nur schwaches Absorptionsspectrum.

Laboratorium zu Wiesbaden, den 30. März 1867.

Verflüchtigt sich Eisenchlorid beim Kochen und Eindampfen seiner Lösung?

Von

R. Fresenius.

Die Befürchtung, es könne sich Eisenchlorid beim Kochen und Eindampfen seiner Lösungen zur Trockne verflüchtigen, taucht bei Beschreibung von Methoden zur Analyse von Eisenerzen, Eisenoxyd enthaltenden Silicaten etc. von Zeit zu Zeit auf; sie stützt sich vielleicht auf eine Angabe von Wetzlar *), welche lautet: „die wässrige Lösung (des Eisenchlorids) verliert bei jedesmaligem Abdampfen etwas Salzsäure unter Absatz von Eisenoxyd-Anderthalbchloreisen, und lässt bei völligem Austrocknen, wobei noch mehr Salzsäure nebst etwas Anderthalbchloreisen entweicht, ein Gemenge von Anderthalbchloreisen mit Eisenoxyd-Anderthalbchloreisen.“

Da man nun bei analytischen Arbeiten so oft in der Lage ist, Eisenchlorid enthaltende Lösungen zur Trockne verdampfen zu müssen, so schien es mir angemessen, die Frage, ob sich wirklich hierbei Eisenchlorid verflüchtigen könne, durch einige Versuche zu entscheiden.

1. Von einer Eisenchloridlösung von mässiger Concentration brachte man je 10 CC. in 2 Kölbchen a und b. Von derselben Eisenchloridlösung verdampfte man je 10 CC. unter jedesmaligem Zusatz von 20 CC.

*) L. Gmelin's Handbuch der Chemie 4. Aufl. III. 242.

Chlorwasserstoffsäure von 1,18 spec. Gew. 6 Mal so weit thunlich im Wasserbade, nahm die Rückstände mit ein wenig Salzsäure und Wasser auf und brachte sie in die Kölbchen c und d.

Da bei c und d zu jeder Portion der Eisenchloridlösung 120 CC. der starken Salzsäure gefügt worden waren und diese sich nicht als absolut frei von Eisenchlorid erwies, so wurden zwei Mal je 120 CC. derselben Salzsäure auf dem Wasserbade bis auf kleine Reste abgedampft und diese in die Kölbchen e und f gespült.

Nachdem die sechs Kölbchen in dieser Weise vorbereitet waren, wurde der Eisenchloridgehalt der darin enthaltenen Flüssigkeiten in ununterbrochenem Acte mit Zinnchlorürlösung, unter Zurückmessen des kleinen Ueberschusses derselben durch Jodlösung, bestimmt. — 14,07 CC. Jodlösung entsprachen 5 CC. Zinnchlorür.

Kölbchen a brauchte	20,46	CC.	Zinnchlorür,
und 1,1 CC. Jodlösung =	0,39	CC.	»
Rest	20,07	CC.	»
Kölbchen b brauchte	20,66	CC.	»
und 2,1 CC. Jodlösung =	0,75	CC.	»
Rest	19,91	CC.	»
Mittel 19,99.			
Kölbchen c brauchte	20,27	CC.	»
und 0,70 CC. Jodlösung =	0,24	CC.	»
Rest	20,03	CC.	»
Kölbchen d brauchte	20,15	CC.	»
und 0,45 CC. Jodlösung =	0,16	CC.	»
Rest	19,99	CC.	»
Mittel 20,01.			
Kölbchen e brauchte	0,30	CC.	»
und 0,70 CC. Jodlösung =	0,24	CC.	»
Rest	0,06	CC.	»
Kölbchen f brauchte	0,44	CC.	»
und 1,1 CC. Jodlösung =	0,39	CC.	»
Rest	0,05	CC.	»
Mittel von e und f 0,055.			

Zieht man diese dem geringen Eisenchloridgehalt der verwandten Salzsäure entsprechende Menge Zinnchlorür ab von der Mittelzahl für c und d, d. i. von 20,01, so bleibt 19,955, während die Mittelzahl

für je 10 CC der direct abgemessenen Eisenchloridlösung 19,99 betrug. — Dieser Unterschied liegt ganz in den Fehlergrenzen der Bestimmungsmethode und erlaubt daher nicht, auf eine Verflüchtigung von Eisenchlorid bei wiederholtem Abdampfen der Lösung, so weit diess im Wasserbade möglich ist, zu schliessen.

2. Um auch für solche Fälle vollkommene Sicherheit zu erlangen, in welchen — wie diess bei Silicatanalysen oft der Fall — Eisenchloridlösungen mit viel Chloralkalimetallen ganz zur Trockne verdampft und der Rückstand lange ausgetrocknet wird, brachte man zweimal je 10 CC. Eisenchloridlösung mit je 2 Grm. reinem Chlornatrium und je 40 CC. rauchender Salzsäure in Porzellanschalen, verdampfte auf dem Wasserbade zur Trockne und trocknete die Rückstände 12 Stunden hindurch auf dem Wasserbade vollständig aus, wie man diess bei Silicatanalysen zu thun pflegt. Man befeuchtete alsdann jeden mit 10 CC. rauchender Salzsäure und spülte schliesslich den Inhalt einer jeden Schale mit Wasser in zwei Kölbchen a und b. In die Kölbchen c und d kamen direct ganz gleiche Mengen Eisenchlorid, Kochsalz und Salzsäure. Der Eisengehalt in den vier Kölbchen wurde jetzt wie oben bestimmt.

1 CC. Zinnchlorür erforderte 4,60 Jodlösung.

a	gebrauchte	17,05	SnCl	und	0,30	Jod	=	16,98	SnCl
b	»	17,13	»	»	0,80	»	=	16,96	»
c	»	17,15	»	»	0,55	»	=	17,03	»
d	»	17,10	»	»	0,25	»	=	17,05	»

8,85 Zinnchlorür entsprachen 0,1343 Grm. Fe_2O_3.

Somit enthielt a und b im Mittel 0,2575, — c und d 0,2586. Die Differenz von nur 0,0011 Grm. lässt sich auch hier, ohne dass man genöthigt wäre Verflüchtigung von Eisenchlorid anzunehmen, aus den Manipulationen erklären, welche bei a und b leicht einen so geringen Verlust zur Folge haben konnten.

3. Es blieb endlich um den Gegenstand völlig abzuschliessen noch übrig zu untersuchen, ob etwa bei wallendem Kochen einer stark salzsauren Eisenchloridlösung Verflüchtigung von Eisenchlorid eintreten könne. Zur Entscheidung dieser Frage wurden vier Mal je 10 CC. einer etwas stärkeren Eisenchloridlösung abgemessen. Zwei davon, a und b, brachte man sammt je 20 CC. rauchender Salzsäure und etwas Wasser in tubulirte Retorten mit schief aufwärts gerichteten Hälsen, erhielt den Inhalt 1 ½ Stunden lang im gelinden Sieden und spülte die Rückstände dann in 2 Kölbchen, — die zwei anderen,

c und d, wurden direct nebst je 20 CC. derselben Salzsäure und Wasser in Kölbchen gebracht und nun alle vier mit Zinnchlorür titrirt.

1 CC. Jodlösung entsprach 0,32 CC. Zinnchlorür.

12,90 CC. Zinnchlorür entsprachen 0,1343 Grm. Eisenoxyd.

a	verbrauchte	25,53	SnCl	und	0,70	Jod	= 25,31	SnCl
b	»	25,65	»	»	0,57	»	= 25,49	»
					Mittel		= 25,40	»
c	»	25,45'	»	»	0,10	»	= 25,42	»
d	»	25,47	»	»	0,20	»	= 25,41	»
					Mittel		= 25,41	»

Die Mittelzahl von a und b entspricht 0,2644, die von c und d 0,2645 Eisenchlorid, somit verflüchtigte sich auch beim wallenden Sieden einer salzsauren Eisenchloridlösung kein Eisenchlorid.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

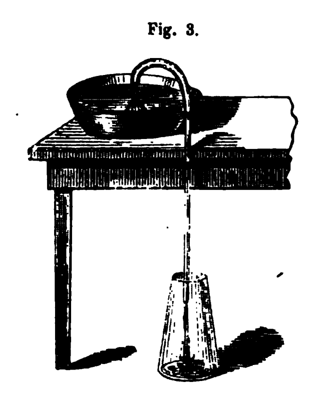
W. Casselmann.

Umgekehrte Filtration. Grosse Quantitäten Flüssigkeiten lassen sich nach Carey Lea*) rasch und bequem in folgender Weise filtriren. Ueber die Mündung des Trichters wird ein Stück starken Musslins straff angezogen und an der Aussenseite des Trichters durch Umwinden mit einer alle Falten vollkommen bedeckenden Schnur fest gebunden. Sodann schiebt man über das offene Ende des Trichterstiels einen Kautschukschlauch, welcher entweder selbst die hinreichende Länge hat oder durch eine Glasröhre verlängert ist. Trichter und Röhre werden hierauf mit Wasser gefüllt, letztere mit dem Finger verschlossen, der Trichter herumgedreht und schnell in die zu filtrirende Flüssigkeit eingetaucht. Dieses Arrangement, eine Verbindung des Filters mit dem Heber, liefert den festen Rückstand viel trockener als bei dem gewöhn-

*) Sillim. americ. Journ. XLII. 379.

lichen Verfahren. Wenn die Flüssigkeit erschöpft zu werden beginnt, wird der feste Körper mit einem Spatel in der Nähe des Trichters angehäuft, und wenn die Flüssigkeit abzulaufen aufhört, hebt man, damit sie nicht auf den Rückstand zurückfliesst, den noch angefüllten Trichter aus dem Gefäss und dreht seine Oeffnung rasch nach oben. — Wenn ein Niederschlag vollständig ausgewaschen werden muss, kann man selbstverständlich dieses Verfahren nicht anwenden, obgleich damit immer noch das Auswaschen bis zu einem gewissen Grade vollkommen gelingt. Namentlich aber eignet sich die Methode beim Arbeiten im grossen Maassstabe, sowie wenn Massen kleiner Krystalle, die die Mutterlauge hartnäckig zurückhalten, davon befreit werden sollen, in welchem Falle sie rascher und vollständiger zum Ziele führt, als die gewöhnliche Filtration, — oder wenn Kalilauge, nachdem der Kalk, womit die Pottaschenlösung gekocht worden war, sich abgesetzt hat, abgezogen werden soll, überhaupt bei allen Operationen, bei denen Flüssigkeiten zu filtriren sind, deren Mengen die Capacität der gewöhnlichen Trichter übersteigen. — Bei der Trennung von Krystallen von der Mutterlauge reicht die Anwendung von Musslin aus, um ein klares Filtrat zu bekommen. In anderen Fällen muss man ein Stück Filtrirpapier auf der inneren Seite des Musslins anbringen, welches ebenfalls mit einer Schnur auf der Aussenseite des Trichters befestigt wird. Allein letzteres zerreisst oft unter dem Druck der Flüssigkeit, was sich vermeiden lässt, wenn man es zugleich im Innern des Trichters genau anlegt. Das erfordert aber einige Geschicklichkeit. Der Durchmesser des Filters muss 6- bis 7mal so gross als der der Trichteröffnung sein, es muss auf gewöhnliche Weise zweimal rechtwinkelig gefaltet, dann geöffnet, herumgedreht und an entgegengesetzten Punkten der Ränder bis etwa über die Mitte gefaltet werden. Hierauf stützt man den Trichter darüber, legt die Ränder rund um die Aussenseite des Trichters, bringt den Musslin darüber und befestigt das Ganze mit einer Schnur.

Fig. 3.



Einen ganz ähnlichen Filtrirapparat hat — worauf schliesslich noch aufmerksam gemacht werden muss — schon Wildenstein empfohlen *)

*) Diese Zeitschrift I. 432.

Ueber die Anwendung der Erscheinung der Uebersättigung. Jeannel*) macht darauf aufmerksam, dass bei Befolgung der Vorschrift der Pharmakopöe für Reinigung des Glaubersalzes — Auflösen im gleichen Gewicht Wasser, Filtriren und Auskrystallisirenlassen beim Erkalten —, da bei 18° in 100 Grm. Wasser 48 Grm. Salz zurückblieben, fast die Hälfte verloren gehe, wenn man nicht eine weitere Eindampfung der Mutterlauge folgen lasse, und will diesen Uebelstand durch Anwendung der Uebersättigung beseitigen, welche letztere die Reinigung einer grossen Menge des Salzes erlaube, ohne dass mehr als eine sehr kleine Menge Mutterlauge entstehe. Er schlägt vor, 300 Grm. Glaubersalz des Handels in 100 Grm. Wasser in einem Glaskolben bei 33°, der Temperatur, bei welcher das Salz am löslichsten ist, zu lösen, die Flüssigkeit auf ein Filter, durch welches man erst 500 Grm. Wasser von ungefähr 50° hat passiren lassen, nachdem man den Trichter auf eine Flasche mit weiter Oeffnung gesetzt hat, zu giessen und den Trichter mit einer Glasplatte zu bedecken. Hierbei laufe die Flüssigkeit durch das Filter ohne zu krystallisiren und bleibe auch nach dem Erkalten klar. Wenn man dann den Trichter entferne, und die Flüssigkeit der Luft aussetze, krystallisire sie plötzlich, während die Temperatur wieder auf fast 33° steige. Endlich, wenn sie wieder vollständig erkaltet sei, würde die Mutterlauge abgegossen. Schwefelsaure Bittererde, Zinkvitriol und Soda können nach Jeannel ebenso durch Auflösen in geringer Wassermenge gereinigt werden, wenigstens wenn sie nicht sehr unrein sind, und bedürfen nicht viel Mutterlauge zur Zurückhaltung der fremden Salze. Essigsaures und weinsteinsaures Natron, welche in ihrem Krystallwasser bei einer noch unter 100° liegenden Temperatur löslich sind, lassen sich nach obigem Verfahren leicht filtriren, ohne dass noch anderes Wasser hinzugefügt werden muss, als dasjenige, welches das Filter befeuchtet. Es lässt sich diess Verfahren jedoch nicht anwenden auf Alaun, dessen Lösung im vierfachen Wasser, selbst wenn man unter Anwendung von Siedhitze arbeitet, sofort beim Erkalten, auch wenn der Trichter mit einer Glasplatte bedeckt ist, im Filter, in der Trichterdille und in der Flasche krystallisirt. Der Verf. ist der Ansicht, dass sich die Uebersättigung auch zur Trennung von Salzen, namentlich vielleicht bei industriellen Operationen anwenden lasse. Er gibt an, dass wenn man 335 Grm. Salpeter mit 100 Grm. Wasser zum Sieden, was bei 115°,9 stattfinde, erhitze, so trete vollständige Auflösung

*) Compt. rend Bd. LXIII, p. 606.

ein und die Krystallisation finde ebensowohl unter Verschluss wie an freier Luft statt. Füge man nun 300 Grm. Alaun hinzu, so werde das Sieden nicht gestört, und beim Erkalten des mit einer Weissblechkapsel bedeckten Ballons bleibe der Alaun in übersättigter Lösung, während der Salpeter wie aus reinem Wasser krystallisire. Man könne dann die übersättigte Alaunlösung abgiessen und so auf die einfachste Weise die Trennung beider Salze vollziehen.

Zur Kenntniss der Berthollet'schen Verwandtschaftslehre. Bettendorf*) theilt mit, dass eine Lösung von neutralem essigsaurem Eisenoxyd vom Spectrum, ohne Absorptionsstreifen zu zeigen, je nach der Concentration mehr oder weniger Roth, Grün und das ganze Violett absorbirt. Die Frauenhofer'schen Linien können hiernach, wenn man mit Sonnenlicht arbeitet, einen Maassstab zur Beurtheilung der Absorptionsfähigkeit und somit zur Concentration einer solchen Lösung abgeben. Bequemer aber erreicht man letzteren Zweck mit jeder anderen Lichtquelle, wenn man das Licht erst durch eine Schicht von Untersalpetersäuregas gehen lässt, welches eine grosse Menge von Absorptionsstreifen, namentlich auch in denjenigen Partieen des Spectrums erzeugt, die die Lösung des essigsauren Eisenoxyds für sich allein nicht verändert. Je verdünnter diese Salzlösung ist, desto mehr vergrössert sich der helle Theil des Spectrums und desto mehr der von der Untersalpetersäure veranlassten dunklen Streifen kommen darin zum Vorschein. Als Bettendorf z. B. eine Lösung von 0,0356 Grm. neutralem essigsaurem Eisenoxyd in 26 CC. anwandte, fehlte eine Anzahl Streifen, welche auf das Bestimmteste hervortraten, als die Lösung auf den halben Gehalt verdünnt wurde, sonst aber alle Verhältnisse (Lichtquelle, Temperatur, Dicke der Schichte von Lösung und Untersalpetersäure, durch welche das Licht hindurchging etc.) dieselben blieben. Diese Thatsache benutzte Bettendorf, um zu beurtheilen, ob essigsaures Eisenoxyd und Chlorkalium, wenn sie in Lösung zusammenkommen, sich theilweise zersetzen, so dass vier Salze, essigsaures Kali, essigsaures Eisenoxyd, Chlorkalium und Eisenchlorid vorhanden sind. Er stellte nämlich, nachdem er sich vorher überzeugt hatte, dass Eisenchlorid in starker Verdünnung weder für sich, noch in Verbindung mit essigsaurem Eisenoxyd verändernd auf das Absorptionsspectrum des letzteren und der Untersalpetersäure einwirkt, und dass

*) Zeitschr. f. Chem. N. F. II. 641.

dasselbe beim essigsauren Kali der Fall ist, eine Lösung dar, welche in 26 CC. 0,0356 Grm. neutrales essigsaures Eisenoxyd und die äquivalente Menge, 0,0342 Grm., Chlorkalium enthielt, und fand, dass dieselbe unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen genau so auf das Untersalpetersäurespectrum influirte, wie die Lösung der nämlichen Menge des essigsauren Eisenoxyds, in welcher kein Chlorkalium vorhanden ist. Hieraus folgerte er, dass die beiden in Rede stehenden Salze, wenn sie in Lösung kommen, ohne auf einander einzuwirken nebeneinander unzersetzt fortbestehen. Denn wenn dabei ein gegenseitiger Umtausch von Säuren und Basen eingetreten gewesen wäre, so hätte die Flüssigkeit nur die Hälfte des angewandten essigsauren Eisenoxyds enthalten; und also ein ganz anderes Spectrum erzeugen müssen.

Nach demselben Verfahren ermittelte B., dass sich in Lösung Eisenchlorid mit essigsaurem Kali nicht theilweise, sondern vollständig in Chlorkalium und essigsaures Eisenoxyd umsetzt.

B. schliesst hieraus, dass für den vorliegenden Fall die Lehre Berthollet's von dem Verhältniss der Massenwirkung zur Verwandtschaft unrichtig sei, dagegen die ältere von Bergmann, welcher den Säuren und Basen bestimmte Verwandtschaftskräfte zutheilte, eine Bestätigung gefunden habe und behält sich vor, durch weitere Versuche mit farbigen Flüssigkeiten zu untersuchen, ob ähnliche Resultate sich auch noch in anderen Fällen ergeben werden, was er um so mehr für wichtig hält, als ihm die in neuerer Zeit versuchten Bestätigungen der Berthollet'schen Lehre keine Beweiskraft zu haben scheinen. Denn wenn Graham feststellte, dass äquivalente Lösungen von Chlorkalium und schwefelsaurem Natron dasselbe Diffussionsverhalten zeigen wie solche von schwefelsaurem Kali und Chlornatrium, und Gerland, dass die Erniedrigung der Spannkräfte des Wasserdampfes bei beiden Gemischen völlig übereinstimmt, so folgt nach B. daraus nur die Identität der beiden Gemische, nicht aber, dass dieselben nach dem Berthollet'schen Gesetz die vier möglichen Salze enthalten müssen, weil ja in einem der beiden Fälle, in Uebereinstimmung mit Bergmann's Ansichten, eine völlige Umsetzung stattfinden könne. Was endlich die Versuche C. v. Than's betrifft*), welcher die Löslichkeit eines Gemenges zweier Salze aus der Löslichkeit jedes einzelnen berechnen will, so hält Bettendorf dieselben für sehr unsicher, weil die Löslichkeit eines

*) Diese Zeitschrift Bd. 4, p. 227.

Salzes durch die Gegenwart eines zweiten bedeutend modificirt werden könne, wie ja z. B. salpetersaures Bleioxyd in einer Lösung von salpetersaurem Kali bedeutend löslicher sei als in Wasser, so dass die für die Auflösuug eines Gemenges dieser beiden Salze erforderliche Wassermenge sich nach C. v. Than's Berechnung weit grösser herausstelle, als sie thatsächlich sei.

Einwirkung des Magnesiums auf Metallsalze. Hierüber haben Roussin und Comaille ausgedehnte Versuche angestellt.

Ersterer fand *), dass aus schwach angesäuerten Lösungen von Eisen, Zink, Kobalt, Nickel, Cadmium, Thallium, Zinn, Blei, Kupfer, Wismuth, Quecksilber, Gold und Platin durch reines Magnesium die Metalle unter Wasserstoffentwicklung gefällt werden. Eisen, Nickel und Kobalt nahmen nach dem Auswaschen und Zusammendrücken einen grossen Glanz an und zeigten sich sehr magnetisch. Zink bildete eine schwammige Masse, welche beim geringsten Drucke glänzend wurde. Thonerdesalze wurden nicht gefällt, aus Salzen von Chrom und Mangan wurden Absätze erhalten, welche sich wie Oxyde verhielten.**) Aus Arsen- und Antimonlösungen wird nichts gefällt, dagegen Arsen- und Antimonwasserstoff entwickelt. — Roussin schlägt vor, diese Reactionen des Magnesiums zur Auffindung der Metalle in gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu benutzen. Man würde hierbei die sauren Auszüge der zu prüfenden organischen Substanzen im Wasserbade zur Syrupsconsistenz verdunsten, den Rückstand bis zu 125° erhitzen ***) und die mit wenig Wasser erhaltene, filtrirte Lösung desselben im Marsh'schen Apparate mit etwas angesäuertem Wasser und einigen Grammen Magnesium in Blättern zusammenbringen. Arsen und Antimon würden in dem dabei entweichenden Gas in der gewöhnlichen Weise aufgefunden, doch dürfe das Magnesium kein Silicium enthalten, weil sich sonst Siliciumwasserstoff bilde, der in der Hitze ebenfalls einen, übrigens beim Behandeln mit Salpetersäure, mit Königswasser und mit unterchlorigsauren Salzen nicht verschwindenden, dunkelbraunen Siliciumspiegel erzeuge. (Das

---

*) Journ. de pharm. et de chim. Juin 1866, p. 413.

**) Natriumamalgam verwandelt sich nach dem Verf. beim Schütteln mit angesäuerten Lösungen von Chrom- und von Mangansalzen in Chrom-, beziehungsweise Manganamalgam, welche nach dem Auswaschen bei der Destillation im Wasserstoffstrom die reinen Metalle schwammförmig zurücklassen. Manganamalgam ist breiförmig und krystallinisch, Chromamalgam flüssiger und bei gewöhnlicher Temperatur weniger veränderlich.

***) Bei diesen Operationen kann Arsen als Chlorarsen entweichen. R. F.

im Handel vorkommende, zur Beleuchtung benutzte Magnesiumband ergab sich als ziemlich rein uud frei von Silicium.). Der Verf. schreibt dabei vor, die Flüssigkeit stets gehörig sauer zu erhalten und den Process so lange fortzusetzen, bis frisch hinzugefügte Magnesiumblättchen beim Auflösen ihren Metallglanz behalten, sodann den Inhalt des Entwicklungsgefässes auf einem Filter zu sammeln, wobei die durchlaufende Flüssigkeit nicht mehr auf Schwefelwasserstoff reagiren darf, *) und den Rückstand auf dem Filter nach den gewöhnlichen Methoden zu analysiren.

Das Wasser wird vom Magnesium unter den schwächsten Einflüssen zersetzt. Wenige Procente Säure, Kochsalz oder Salmiak rufen dabei eine lebhafte Entwicklung von sehr reinem Wasserstoffgas hervor, falls das Magnesium kein Silicium enthält. Wenn man in den gewöhnlichen galvanischen Batterien anstatt des Zinkes Magnesium anwendet, erzeugt dasselbe einen sehr kräftigen Strom.

Comaille **) bestätigt Roussin's Angaben und hat gefunden, dass auch Yttrium nicht durch Magnesium gefällt wird, und dass der Niederschlag, welcher aus neutralen Salzlösungen erhalten wird, stets Oxyd, mitunter auch dessen basisches Salz, auch wohl freie Magnesia, nicht immer aber das betreffende Metall enthielt. Die Ursache davon liegt nach C. in der grossen elektromotorischen Kraft des Magnesiums. Anfangs nämlich wirke dasselbe wie in ähnlichen Fällen andere Metalle auch wirken, z. B. Eisen in einer Kupfervitriollösung. Sowie aber ein geringer Niederschlag des anderen Metalls auf dem Magnesium gebildet sei, entstehe eine galvanische Kette, welche das Wasser zersetze, dessen Sauerstoff zur Oxydation von Magnesium benutzt werde. Aus Eisenvitriollösung fällt Magnesium unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von schwefelsaurer Magnesia weisses Eisenoxydulhydrat, das an der Luft ockerfarbig wird; ist die Flüssigkeit schwach sauer, so scheidet sich anfangs metallisches Eisen ab, welches aber bald wieder verschwindet. Mit einer Lösung von Chromchlorid, welche Chromchlorür enthält, entsteht ein Gemenge von grünem, 5 Aeq. Wasser enthaltendem mit einem ins Grauweisse fallenden, 7 Aeq. Wasser enthaltenden Chromoxydhydrat, wobei die Flüssigkeit sich vollständig entfärbt. Schwefelsaures Manganoxydul liefert wie Eisenvitriol ein weisses Oxydulhydrat. Die Einwirkung auf Kobalt- und Nickelvitriol

**) Diese Flüssigkeit wird, wenn auch metallfrei, in der Regel in Folge ihres Gehaltes an organischen Substanzen beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff einer schmutziggrauen Niederschlag liefern. R. F.

**) Compt. rend. LXIII, p. 556.

schreitet sehr langsam voran, bei ersterem bildet sich nach mehreren Tagen auf dem Magnesium eine dunkelgrüne Kruste vom Ansehen des Hydrats des intermediären Oxyds Co_3O_4, beim Nickel von schönem, grünem Oxydulhydrat. In einer Auflösung von gelbem oxalsaurem Uranoxyd bildet sich sofort beim Eintauchen des Magnesiums ein schön goldfarbiger Absatz, welcher das Hydrat U_2O_3, HO ist. Auf Zinkvitriol ist die Einwirkung sehr lebhaft, es schlägt sich metallisches Zink, gemengt mit in Kali löslichem Zinkoxydhydrat und basisch schwefelsaurem Zinkoxyd nieder. Ebenso energisch ist die Wirkung auf Chlorcadmium, der Niederschlag besteht aus einem Gemenge von Cadmium und Cadmiumoxychlorid. Wismuthsalze, welche in Lösung stets sauer sind, bilden ganz reines Wismuthmetall. Aus Zinnchlorür, welches vorher geschmolzen und dessen Lösung von dem SnO, SnCl abfiltrirt worden war, wurde ein Gemenge von schwammigem Zinn und Zinnsäure erhalten. In vollkommen neutraler Chlorbleilösung ist die Gasentwicklung sehr lebhaft, der Niederschlag besteht aus mit Oxychlorid gemengtem metallischem Blei. Kupfervitriol lieferte metallisches Kupfer, gelbes Oxydulhydrat und grünes basisch schwefelsaures Kupferoxyd (le vert de Smith, 3 CuO, SO_3); bei Anwendung von Kupferchlorid bildet sich zuerst Kupferchlorür, später ein schuppiger grüner Niederschlag, von der Zusammensetzung des Braunschweiger Grüns (CuCl, 3 CuO), aber kein Kupfer, und wenn man nach dieser ersten Phase der Reaction filtrirt und eine neue Menge Magnesium zufügt, Kupferoxydul, Magnesiahydrat und Kupferoxychlorid. Taucht man eine Magnesiumplatte in eine Lösung von krystallisirtem essigsaurem Kupferoxyd, so erhält man der Reihe nach Wasserstoff, Kupfer und gelbes Oxydulhydrat, darauf ein hellgrünes basisches essigsaures Salz. Auf Quecksilberchlorid übt das Magnesium eine lebhafte Einwirkung aus und erzeugt Chlorür und braunrothes Oxyd, mit Platinchlorid erzeugt es Platinschwarz (kein PtO, PtCl, welches gleichfalls schwarz ist) und mit Chlorgold metallisches Gold.

Ueber die Einwirkung von Säuren auf Zink, Kupfer und Zinn und deren Legirungen sind von Crace Calvert und Rich. Johnson*) ausführliche Versuche angestellt, deren Resultate wir im Nachstehenden mittheilen.

Schwefelsäure und Zink. Zink, welches oberflächlich oxydirt ist, wird von verdünnter Schwefelsäure leichter angegriffen als solches

*) Journ. of the chem. soc. IV, p. 485.

mit vollkommen metallischer Oberfläche. Von einem Zinkwürfel, 1 CC. gross, aus chemisch reinem Metall, welcher mit einer sorgfältig von Fett gereinigten Feile blank gefeilt war, lösten 50 CC. 9 Aeq Wasser enthaltender, chemisch reiner Schwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur in 2 Stunden 0,31 Grm. und wenn er vorher noch zur Entfernung jeder Spur von Fett mit Alkohol gewaschen war, nur 0,03 Grm., von einem ebenso behandelten dagegen, nachdem man ihn in einer Gasflamme schwach erhitzt hatte, um ihn oberflächlich zu oxydiren, nach dem Erkalten 3,08 Grm. auf. — In gewöhnlicher Temperatur ist auch Schwefelsäurehydrat ganz ohne Einfluss auf Zink mit vollkommen metallischer Oberfläche; dasselbe beginnt erst bei 130° eine merkbare Einwirkung zu äussern (0,075)*), und bedarf einer Erhitzung auf 150° zur vollständigen Entfaltung derselben (0,232). In beiden Fällen entwickelt sich schweflige Säure. Bei 130° wirkt $SO_3, 2HO$ ähnlich (0,142), das gebildete Gas enthält eine geringe Menge Schwefelwasserstoff, während dagegen $SO_3, 3HO$ — stets bei 130° — eine weit energischere Wirkung äussert (5,916, ein anderes Mal 4,916), reichlich Schwefelwasserstoff und nur eine Spur schweflige Säure entwickelt. Als $SO_3, 4HO$ äussert die Säure wieder weniger Einfluss (3,080, ein anderes Mal 2,389), das entwickelte Gas ist wie bei $SO_3, 3HO$, und eine abermalige, sehr bedeutende Differenz lieferte $SO_3, 5HO$ (0,456) und $SO_3, 6HO$ (0,337), welche letztere bei 130° siedet. $SO_3, 5HO$ entwickelt dabei Schwefelwasserstoff mit einer Spur schwefliger Säure, $SO_3, 6HO$ nur Schwefelwasserstoff. — Bei 150° zeigen die drei ersten Hydrate ganz ähnliche Unterschiede, $SO_3, 2HO$ (0,345) liefert dabei Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, $SO_3, 3HO$ (5,450) verhält sich wie bei 130°. In stärkeren Verdünnungsgraden ist der Charakter der Einwirkung ein ganz anderer, $SO_3, 7HO$ z. B. entwickelte bei 100°, ihrem Siedepunkt, Wasserstoff, der frei von Schwefelwasserstoff ist und nur eine Spur schwefliger Säure enthält, aufgelöst wurden bei drei Versuchen 3,161, 3,800 und 3,060 Grm.

Schwefelsäure und Kupfer. Schwefelsäurehydrat beginnt erst bei 130° auf Kupfer zu wirken (0,854 und 0,704), und nur wenige Grade unter dieser Temperatur findet keine Action statt. Bei 150° ist die Wirkung weit energischer (1,678). Bei den Angaben über den Einfluss der mehr Wasser enthaltenden Säure scheint sich

*) Die eingeklammerten Zahlen geben das Gewicht in Grammen an, welches von einem Metallwürfel, dessen Volum = 1 CC., innerhalb zweier Stunden von 50 CC. der betreffenden Flüssigkeit aufgelöst wurde.

in der Abhandlung ein Widerspruch eingeschlichen zu haben, denn in der Tabelle, in welcher die Resultate der Versuche zusammengestellt sind, heisst es:

	Temperature degr. cels.	Loss by 1 cent. cubic.
$SO_3, 2HO$	130°	0,008
» »	150°	0,063
$SO_3, 3HO$	130°	0,004
» »	150°	0,006
$SO_3, 4HO$	150°	0,000,

und in den beigefügten Bemerkungen nennen die Verff. die von SO_3, HO bei 150° aufgelöste Kupfermenge fast das Doppelte von dem, was die beiden folgenden Hydrate auflösen konnten. (. . . further at 150° C. the quantity of copper dissolved by this acid under the same circumstances is nearly the double of that wich $SO_3, 2HO$, $SO_3, 3HO$ could dissolve). Das angewandte Kupfer (1 CC.) war rein, Zeitdauer der Einwirkung und Flüssigkeitsmenge waren wie beim Zink. Die Verff. fanden, dass sich bei der Anwendung von Schwefelsäurehydrat auch Schwefelkupfer bildet, was übrigens schon bekannt war, halten dafür, dass dasselbe in Folge einer vollständigen Reduction der Säure entstehe, durch welche freigewordener Schwefel sich mit dem Metall zu verbinden Gelegenheit erhalte und finden hierfür einen weiteren Beweis darin, dass freier Schwefel in den Hals des in einem Oelbad stehenden Kolbens sublimirte. Nähme das Wasser an der Zersetzung Antheil und wäre das Schwefelkupfer unter dem Einfluss des in Folge dessen gebildeten Schwefelwasserstoffs entstanden, so würde sicher von dem letzteren auch in dem entwickelten Gase gefunden worden sein.

Schwefelsäure und Zinn. Auf Zinn liessen die Verf. SO_3, HO (3,010), $SO_3, 2HO$ (0,640), $SO_3, 3HO$ (0,470), $SO_3, 4HO$ (0,215) und $SO_3, 5HO$ (0,140), die drei ersten bei 150°, die beiden letzteren bei 130° unter denselben Umständen, welche bei Anwendung von Zink und Kupfer statt hatten, einwirken und fanden die in Klammern angeführten Gewichtsverluste des Würfels. Es bildete sich dabei schwefelsaures Zinnoxyd (sulph. of binoxide), nicht Oxydulsalz (not salt of protoxide). SO_3, HO und $SO_3, 2HO$ erzeugten nur schweflige Säure, aber weder Schwefelwasserstoff noch Schwefelzinn, doch wurde aus ersterer eine grosse Menge Schwefel abgeschieden; $SO_3, 3HO$ dagegen lieferte neben schwefliger Säure eine geringe Menge Schwefelwasserstoff, welches letztere Gas bei $SO_3, 4HO$ und $SO_3, 5HO$ bedeutend prävalirte, so dass nur noch wenig schweflige Säure auftrat. Die verdünntere Schwefelsäure wirkte also ähnlich wie beim Zink in der Weise, dass sowohl

die Säure, und zwar theils zu schwefliger Säure. theils zu Schwefel, als auch das Wasser reducirt wurde, worauf der Wasserstoff mit dem Schwefel sich verband.

Schwefelsäure und Legirungen von Kupfer und Zink. Die Verf. liessen Schwefelsäuremonohydrat und -trihydrat, 50 CC. bei 150°, auf Legirungen (1 CC.) von Kupfer und Zink wirken. Sie wählten gerade diese beiden Säuren, weil erstere die einzige ist, welche Kupfer in beträchtlichem Grade angreift, und die andere die einzige, die auf Zink eine entsprechende Einwirkung äussern kann. — Zeitdauer = 2 Stunden.

Von Schwefelsäuremonohydrat wurde die Legirung CuZn reichlich gelöst (1,297) und die in Auflösung übergegangenen Mengen beider Metalle standen zu einander in demselben Verhältniss wie in der Legirung selbst. Sehr beschränkt waren dagegen die Mengen, welche von an Zink reicheren Legirungen: $CuZn_2$ (0,083), $CuZn_3$ (0,180), $CuZn_4$ (0,074), $CuZn_5$ (0,098) aufgenommen wurden und bestanden dieselben lediglich aus Zink, so dass dieser vorwaltende Zinkgehalt das Kupfer vollständig gegen den Angriff der Säure schützt. Bei vorwaltendem Kupfer war die Einwirkung energischer: Cu_2Zn (1,292), Cu_3Zn (1,747), Cu_4Zn (1,328), Cu_5Zn (0,605), und sehr ähnlich derjenigen, welche die Säure auf reines Kupfer ausübt, so dass auch Kupfer in reichlicher Menge in Lösung ging. Die secundären Producte des Processes hatten dieselbe Beschaffenheit wie bei der Einwirkung der Säure auf reines Kupfer, Schwefelwasserstoff trat nie auf und in den Fällen, in welchen Kupfer in Lösung ging, bildeten sich auch Schwefelkupfer und freier Schwefel.

Ganz anders verhielt sich Schwefelsäuretrihydrat, denn auf die Legirung CuZn übte dasselbe absolut keinen Einfluss aus, und von den an Zink reicheren Legirungen löste es auch nur wenig, aber doch am meisten und desto mehr auf, je mehr Zink dieselben enthielten: $CuZn_2$ (0115), $CuZn_3$ (0,120), $CuZn_4$ (0,130), $CuZn_5$ (0,135), wohingegen die Legirungen mit grösserem Kupfergehalt auch wieder, jedoch in geringerem Grade angegriffen wurden, am meisten noch die Cu_2Zn (0,119) (Cu_3Zn (0,006), Cu_4Zn (0,007), Cu_5Zn (0,006)). Die aus gleichen Aequivalenten bestehende Legirung (50,68 Proc. Zink und 49,32 Proc. Kupfer), welche überdiess eine recht schöne Messingfarbe besitzt, obwohl sie 15 Proc. Zink mehr enthält als die gebräuchlichen Messingsorten mit dem grössten Zinkgehalt, wird sich nach diesem Verhalten vielleicht für manche technische Zwecke eignen.

Schwefelsäure und Legirungen von Kupfer und Zinn. (Zeitdauer = 2 Stunden, Säuremenge = 50 CC., Legirung = 1 CC., Temperatur = 150°). Die Verff. berechneten die theoretischen Mengen, welche sich nach den oben mitgetheilten Angaben über die Auflöslichkeit des reinen Kupfers und reinen Zinns unter denselben Umständen von den Legirungen $CuSn_5$, $CuSn_4$, $CuSn_3$, $CuSn_2$, CuSn, Cu_2Sn, Cu_3Sn, Cu_4Sn und Cu_5Sn in Schwefelsäuremonohydrat hätten auflösen müssen, falls keins der Metalle den Einfluss der Säure auf das andere verhindert hätte, und fanden dieselben in allen Fällen in hohem Grade beträchtlicher als die wirklich aufgelösten. Sie bemerken ausserdem, die Versuche hätten gezeigt, dass das Kupfer die Einwirkung der Säure auf Zinn verzögert, indem keine der Legirungen im Verhältniss der darin vorhandenen Menge Zinn zu der des Kupfers angegriffen worden sei, wie denn z. B. die Legirung $CuSn_5$ (90,27 Proc. Sn und 9,73 Proc. Cu) nicht in höherem Grade aufgelöst wurde (0,656), als die CuSn (0,632) (mit 65,02 Proc. Sn und 34,98 Proc. Cu). Zwei der Legirungen, Cu_4Sn (0,450) und Cu_5Sn (0,372), würden weniger angegriffen als alle anderen, und es sei schwer zu verstehen, warum die beiden Cu_3Sn (0,820) und Cu_2Sn (0,797) so viel stärker von der Säure influirt würden im Vergleich mit zwei Legirungen, welche einen grössern Gehalt an Kupfer besitzen, wenn diess nicht darauf hindeute, dass jene zwei Legirungen nicht blosse Gemische, sondern bestimmte chemische Verbindungen seien, eine Ansicht, welche die Verf. bereits früher einmal, gestützt auf die Abweichungen, welche gerade diese Legirungen in der Wärmeleitungsfähigkeit von allen andern aus Kupfer und Zinn bestehenden zeigen, auszusprechen Gelegenheit hatten. — Als Gas trat in allen Fällen nur schweflige Säure und kein Schwefelwasserstoff auf.

Salpetersäure und Legirungen von Kupfer und Zink. Die Stärke der Salpetersäure, welche man auf Legirungen von Kupfer und Zink einwirken lässt, ist nicht bloss auf die in einer bestimmten Zeit aufgelöste Menge der Legirung, sondern auch auf das Verhältniss der in Lösung gegangenen Quantitäten der beiden Metalle zu einander von wesentlichem Einfluss. Die Lösung, welche die Verf. erhielten, als sie auf eine Legirung von 49,059 Proc. Kupfer und 50,941 Proc. Zink, und zwar auf 1 CC. derselben, 24 Stunden lang 100 CC. Säure von 1,14 spec. Gew. einwirken liessen, enthielt die Metalle in demselben Verhältniss, wie in der Legirung selbst, während eine Säure von halber Stärke oder von 1,08 spec. Gew. unter denselben Umständen fast alles Zink und nur wenig Kupfer auflöste.

25 CC. einer Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. lösten in 15 Minuten von einem Kupferwürfel, 1 CC., bei 20° 0,009 Grm., von einem Zinkwürfel 1,760 Grm. Eine Säure von der angegebenen Stärke hielten die Verf. für die zweckmässigste für ihre Versuche, weil sie fanden, dass sie die geeignetste sei, um constante Resultate zu erhalten. 1 CC. der Legirung Zn_2Cu verlor an 25 CC. dieser Säure in 15 Minuten bei 20° 1,530 Grm. und nahm mit dem Zinkgehalt die Wirkung der Säure zu: Zn_3Cu (1,695), Zn_4Cu (1,740), Zn_5Cu (2,025). In allen diesen Fällen betrug die aufgelöste Menge der Legirung mehr als eine Rechnung ergibt, bei welcher man die unter denselben Umständen von den reinen Metallen aufgelösten Mengen zu Grunde legt. Auffallend geringer schon ist der Einfluss, welchen eine Säure von der in Rede stehenden Stärke auf die Legirung ZnCu (0,027) äussert und nimmt derselbe mit dem Zinkgehalt noch weiter ab: $ZnCu_2$ (0,015), $ZnCu_3$ (0,013), $ZnCu_4$ (0,015), $ZnCu_5$ (0,010), auch war in allen letzteren Fällen die aufgelöste Menge der Legirung sehr viel geringer, mitunter 40- bis 50mal, als die Rechnung ergab.

Salpetersäure und Legirungen von Kupfer und Zinn. Für diese Legirungen wandten die Verf. eine Säure von 1,25 spec. Gew. an und verglichen in ähnlicher Weise, wie oben angegeben, deren Einwirkung auf die neun Legirungen zwischen Sn_5Cu und $SnCu_5$ mit derjenigen, welche sie auf die reinen Metalle in derselben Zeit und bei derselben Temperatur äussert. Sie fanden, dass keine der Legirungen in gleichem Grade angegriffen wird wie reines Kupfer, dass also die Gegenwart des Zinns bei letzterem im Allgemeinen den Einfluss der Säure auf dasselbe abschwächt, auffallender Weise aber wächst die oxydirte Metallmenge doch mit dem Gehalt an Zinn, so dass die Legirung Sn_5Cu zehnmal so stark angegriffen wird als die SnCu. Bei Anwendung von Sn_3Cu und bei jeder mehr Kupfer enthaltenden Legirung wird weniger Metall oxydirt als der Theorie entspricht und nur bei den Legirungen Sn_4Cu und Sn_5Cu tritt das Entgegengesetzte ein.

Salzsäure und Legirungen von Kupfer und Zink. Als die Verf. Salzsäure von 1,2 spec. Gew. auf eine aus 49,059 Proc. Kupfer und 50,491 Proc. Zink bestehenden Würfel (1 CC.) mehrere Tage einwirken liessen, wurde fast alles Zink, aber nur eine Spur Kupfer aufgelöst. Dabei behielt der Würfel seine Dimensionen unverändert, nahm eine kupferrothe Farbe an und wurde ganz weich.

Salzsäure von 1,05 spec. Gew. fanden die Verf. auf Kupfer, auf die Legirung ZnCu, sowie jede an Kupfer reichere im Laufe einer Stunde wirkungslos. Von Zink (1 CC.) wurden 0,2 Grm., von Zn_5Cu

0,155 Grm., von Zn_4Cu ebenfalls 0,155 Grm., was in beiden Fällen der berechneten Menge fast gleichkommt, von Zn_8Cu aber nur 0,065, nicht ganz die Hälfte, und von Zn_2Cu 0,050, etwas mehr als ein Drittel der theoretischen Menge, jedesmal in 50 CC. der Säure, aufgelöst.

Salzsäure und Legirungen von Kupfer und Zinn. 50 CC. einer Säure von 1,1 spec. Gew. lösten in einer Stunde von einem Kupferwürfel (1 CC.) 0,002, von einem Zinnwürfel 0,011 Grm., von Legirungen desto weniger auf, je mehr deren Kupfergehalt zunahm. Die Legirungen von Sn_2Cu bis Sn_5Cu verloren dabei mehr, die an Zinn ärmeren weniger an Gewicht als der Theorie entspricht.

Ueber die Absorption und dialytische Trennung von Gasen durch Colloïdmembranen. Th. Graham*) hält es für erwiesen, dass ein dünnes Kautschukhäutchen, wie es die gefirnisste Seide oder die kleinen durchscheinenden Kautschukballons bilden, keine Porosität besitzt und daher für Gase undurchdringlich ist. Erzeugt man aber auf den beiden Seiten eines dünnen Häutchens einen Unterschied im Drucke der Gase, etwa der atmosphärischen Luft, indem man z. B. einen Beutel aus gefirnisster Seide, den man im Innern, um das Zusammenfallen zu verhindern, mit Filzteppichzeug gefüttert hat, oder einen mit gesiebtem Sägemehl ausgefüllten Ballon mit einem Vacuumapparat in Verbindung setzt, wie ihn die Sprengel'sche Luftpumpe darstellt, so treten die Gase durch die Scheidewand hindurch, aber bei Gasgemengen in einem andern Verhältnisse als sie ursprünglich gemischt sind. Bei Anwendung von Luft fand G., dass das hindurchgetretene Gemenge ziemlich constant 41,6 Proc. Sauerstoff enthielt, ein glimmendes Hölzchen entflammte und, was die Verbrennung im Allgemeinen anbetrifft, in der Mitte stand zwischen reinem Sauerstoff und gewöhnlicher atmosphärischer Luft. Graham erklärt diese Erscheinung dadurch, dass er annimmt, das Kautschukhäutchen besitze das Vermögen, die Gase in den flüssigen Zustand zu versetzen, in welcher Form sie die Masse des Häutchens durchdringen könnten, um wieder auf der andern Seite, wo sich ihnen kein Druck entgegenstellt, zu verdampfen und den gasförmigen Aggregatzustand wieder anzunehmen. Dabei condensirt die Membran die verschiedenen Gase in verschiedenem Maasse, Sauerstoff z. B. zwei und einhalbmal so stark, wie Stickstoff, während die nachfolgende Verdunstung in demselben Verhältniss statt-

*) Chem. News XIV, p. 88.

findet, in welchem die Gase verdichtet sind. G. vergleicht diese Eigenschaft des Kautschuks mit der von St. Claire Deville und Troost entdeckten Thatsache, wonach manche Metalle, z. B. Platin und Eisen, von Wasserstoff durchdrungen werden. Platin absorbirt als Draht oder Blech bei beginnender Rothglühhitze das 3,8fache Volum Wasserstoff; Palladium, in Form eines aus geschmiedetem Metall gewalzten Blechs unter 100° sogar das 643fache, wirkt jedoch auf Sauerstoff und auf Stickstoff gar nicht ein. Grundbedingung für die Absorption der Gase scheint übrigens doch eine gewisse Porosität zu sein, welche die Metalle namentlich im geschmiedeten Zustande besitzen, denn das Absorptionsvermögen des geschmolzenen Palladiums ist viel geringer als das des geschmiedeten, ersteres absorbirte nur das 68fache, schwammiges das 90fache seines Volums an Wasserstoff. — Die Fähigkeit des weichen Eisens Kohlenoxyd bei Dunkelrothgluth zu absorbiren und ihm nachher in stärkerer Hitze die Hälfte seines Kohlenstoffs zu entziehen, hält G. für den wichtigsten Factor beim Stahlbildungsprocess. — Gefritteter, aber noch nicht geschmolzener Silberschwamm condensirte bei einem Versuch G.'s das 7,49fache seines Volums an Sauerstoff.

Payen hält *) bezüglich des Verhaltens des Kautschuks die Erklärung Graham's für nicht richtig, weil er sowohl unter dem Mikroskop in Kautschuklamellen kleine, mit einander communicirende Hohlräume beobachtet, als auch gefunden hat, dass die Lamellen, wenn sie längere Zeit, 30 Tage lang, bei der Temperatur von 16 bis 22° in Wasser eingetaucht waren, um 18,7 bis 24,4 Proc. ihres Gewichtes und 15 bis 16 Proc. ihres Volums zunahmen, dabei, während sie früher durchscheinend und gelblich oder schwach bräunlich waren, weiss und opak wurden. Er ist der Ansicht, dass bei den von Graham beobachteten Thatsachen die Porosität des Kautschukdialyseurs eine Rolle spielt, in gleicher Weise wie die Porosität der Membranen bei den von Dutrochet entdeckten Phänomenen der Endosmose.

Gasofen. Durch Verbindung einer Anzahl Bunsen'scher Brenner kann man nach Ad. Perrot **), wenn sie derartig hergestellt wird, dass die Flammen, ohne sich vollständig zu durchdringen oder zusammenzufliessen, doch ein einziges Bündel bilden, und wenn zugleich ein entsprechender Zug angebracht wird, eine Flammensäule von höchst

*) Journ. de pharm. et de chim. IV, p. 357.
**) Compt. rend. XLII, p. 148.

0,155 Grm., von Zn_4Cu ebenfalls 0,155 Grm., was in beiden Fällen der berechneten Menge fast gleichkommt, von Zn_6Cu aber nur 0,065, nicht ganz die Hälfte, und von Zn_3Cu 0,050, etwas mehr als ein Drittel der theoretischen Menge, jedesmal in 50 CC. der Säure, aufgelöst.

Salzsäure und Legirungen von Kupfer und Zinn. 50 CC. einer Säure von 1,1 spec. Gew. lösten in einer Stunde von einem Kupferwürfel (1 CC.) 0,002, von einem Zinnwürfel 0,011 Grm., von Legirungen desto weniger auf, je mehr deren Kupfergehalt zunahm. Die Legirungen von Sn_2Cu bis Sn_5Cu verloren dabei mehr, die an Zinn ärmeren weniger an Gewicht als der Theorie entspricht.

Ueber die Absorption und dialytische Trennung von Gasen durch Colloïdmembranen. Th. Graham*) hält es für erwiesen, dass ein dünnes Kautschukhäutchen, wie es die gefirnisste Seide oder die kleinen durchscheinenden Kautschukballons bilden, keine Porosität besitzt und daher für Gase undurchdringlich ist. Erzeugt man aber auf den beiden Seiten eines dünnen Häutchens einen Unterschied im Drucke der Gase, etwa der atmosphärischen Luft, indem man z. B. einen Beutel aus gefirnisster Seide, den man im Innern, um das Zusammenfallen zu verhindern, mit Filzteppichzeug gefüttert hat, oder einen mit gesiebtem Sägemehl ausgefüllten Ballon mit einem Vacuumapparat in Verbindung setzt, wie ihn die Sprengel'sche Luftpumpe darstellt, so treten die Gase durch die Scheidewand hindurch, aber bei Gasgemengen in einem andern Verhältnisse als sie ursprünglich gemischt sind. Bei Anwendung von Luft fand G., dass das hindurchgetretene Gemenge ziemlich constant 41,6 Proc. Sauerstoff enthielt, ein glimmendes Hölzchen entflammte und, was die Verbrennung im Allgemeinen anbetrifft, in der Mitte stand zwischen reinem Sauerstoff und gewöhnlicher atmosphärischer Luft. Graham erklärt diese Erscheinung dadurch, dass er annimmt, das Kautschukhäutchen besitze das Vermögen, die Gase in den flüssigen Zustand zu versetzen, in welcher Form sie die Masse des Häutchens durchdringen könnten, um wieder auf der andern Seite, wo sich ihnen kein Druck entgegenstellt, zu verdampfen und den gasförmigen Aggregatzustand wieder anzunehmen. Dabei condensirt die Membran die verschiedenen Gase in verschiedenem Maasse, Sauerstoff z. B. zwei und einhalbmal so stark, wie Stickstoff, während die nachfolgende Verdunstung in demselben Verhältniss statt-

*) Chem. News XIV, p. 88.

findet, in welchem die Gase verdichtet sind. G. vergleicht diese Eigenschaft des Kautschuks mit der von St. Claire Deville und Troost entdeckten Thatsache, wonach manche Metalle, z. B. Platin und Eisen, von Wasserstoff durchdrungen werden. Platin absorbirt als Draht oder Blech bei beginnender Rothglühhitze das 3,8fache Volum Wasserstoff; Palladium, in Form eines aus geschmiedetem Metall gewalzten Blechs unter 100° sogar das 643fache, wirkt jedoch auf Sauerstoff und auf Stickstoff gar nicht ein. Grundbedingung für die Absorption der Gase scheint übrigens doch eine gewisse Porosität zu sein, welche die Metalle namentlich im geschmiedeten Zustande besitzen, denn das Absorptionsvermögen des geschmolzenen Palladiums ist viel geringer als das des geschmiedeten, ersteres absorbirte nur das 68fache, schwammiges das 90fache seines Volums an Wasserstoff. — Die Fähigkeit des weichen Eisens Kohlenoxyd bei Dunkelrothgluth zu absorbiren und ihm nachher in stärkerer Hitze die Hälfte seines Kohlenstoffs zu entziehen, hält G. für den wichtigsten Factor beim Stahlbildungsprocess. — Gefritteter, aber noch nicht geschmolzener Silberschwamm condensirte bei einem Versuch G.'s das 7,49fache seines Volums an Sauerstoff.

Payen hält *) bezüglich des Verhaltens des Kautschuks die Erklärung Graham's für nicht richtig, weil er sowohl unter dem Mikroskop in Kautschuklamellen kleine, mit einander communicirende Hohlräume beobachtet, als auch gefunden hat, dass die Lamellen, wenn sie längere Zeit, 30 Tage lang, bei der Temperatur von 16 bis 22° in Wasser eingetaucht waren, um 18,7 bis 24,4 Proc. ihres Gewichtes und 15 bis 16 Proc. ihres Volums zunahmen, dabei, während sie früher durchscheinend und gelblich oder schwach bräunlich waren, weiss und opak wurden. Er ist der Ansicht, dass bei den von Graham beobachteten Thatsachen die Porosität des Kautschukdialyseurs eine Rolle spielt, in gleicher Weise wie die Porosität der Membranen bei den von Dutrochet entdeckten Phänomenen der Endosmose.

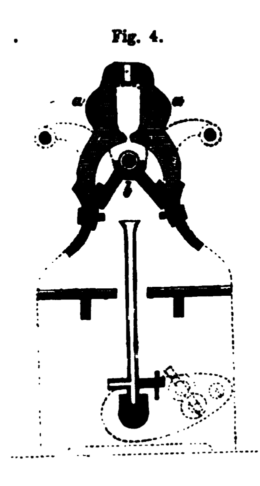
Gasofen. Durch Verbindung einer Anzahl Bunsen'scher Brenner kann man nach Ad. Perrot **), wenn sie derartig hergestellt wird, dass die Flammen, ohne sich vollständig zu durchdringen oder zusammenzufliessen, doch ein einziges Bündel bilden, und wenn zugleich ein entsprechender Zug angebracht wird, eine Flammensäule von höchst

*) Journ. de pharm. et de chim. IV, p. 357.
**) Compt. rend. XLII, p. 148.

intensiver Heizkraft darstellen. Den höchst möglichen Effect erhält man, wenn man die Flamme in einen Ofen treten lässt, der so beschaffen ist, dass er eine Circulation der Verbrennungsproducte und dadurch eine Erhitzung der die Schmelztiegel oder die Muffel umgebenden Masse von zwei Seiten gestattet. Die Form des Ofens ist nach P. keineswegs gleichgültig, und erfüllt der von Gore construirte *) den Zweck am vollständigsten. Bei einem Verbrauche von 2 Kubikmeter Gas unter einem Drucke von 5 bis 6 Centim. Wasserhöhe schmolz P. 670 Grm. Silber von 0,680 Feingehalt in 15 Minuten., 1 Kilogrm. Kupfer, um es in Barren zu giessen in 30 Minuten, 500 Grm. eines sehr strengflüssigen Roheisens, so dass es in Formen gegossen werden konnte, in 30 Minuten und 750 Grm. eines anderen Roheisens in einer Stunde.

Verbesserung am Verbrennungsofen. Die Ursache davon, dass bei Anwendung des Verbrennungsofens mit Bunsen'schen Lampen und v. Babo'schem Gestell das Verbrennungsrohr mitunter zerspringt oder aufgebläht wird oder zwischen den Stegen, auf denen es ruht, herabsinkt, Uebelstände, von denen die beiden ersteren sich auch nicht durch untergelegtes Drahtgeflecht oder eine Metallrinne beseitigen lassen, findet Erlenmeyer **) in dem Umstande, dass das Rohr von unten direct durch die Flammen stärker erhitzt wird, als durch die strahlende Wärme von den Seiten und von oben. Er gibt desshalb dem Verbrennungsrohr eine halbcylindrische Unterlage von feuerfestem Thon (*b* Fig. 4), welche etwa die doppelte Breite desselben besitzt und durch die Bunsen'schen Lampen rasch glühend wird. Ausserdem versieht er die seitlich angelegten Thonkacheln (*a*, *a*) mit Nasen, die verhältnissmässig dünn in der Masse sind und durch die beständig an ihnen hergleitenden Flammen ebenfalls rasch zum Glühen kommen. Die den Zwischenraum zwischen den beiden Bogenstücken ausfüllende Flamme bildet, indem sie, ohne das Verbrennungsrohr

Fig. 4.



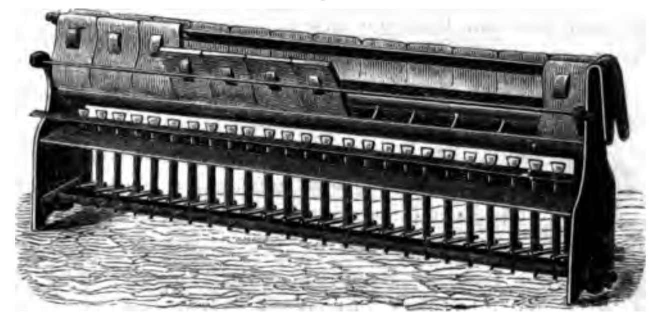
*) Chem. News 1863. No. 187 S. 2; Polyt. Centralbl. 1864, p. 283; Dingler's polyt. Journ. 1864, p. 357.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXXIX, p. 70.

direct zu berühren, in den Schornstein tritt, gewissermaassen den Schlussstein des Gewölbes, welcher ebenfalls von oben dem Rohr Wärmestrahlen zusendet. Letzteres erhält so von allen Seiten fast nur strahlende Wärme, theils von glühendem Thon, theils von der Flamme, ohne von dieser irgendwo unmittelbar berührt zu werden. Ein hiernach construirter Ofen vermag beinahe den von A. W. Hoftmann *) beschriebenen, für deutsche Verhältnisse viel theuereren, zu ersetzen. Erlenmeyer speist denselben mit einer besonderen Leitung, welche ihre eigene Gasuhr hat und zuletzt 2 Cm. Weite besitzt, fand einen Verbrauch von 2 bis 3 Kubikfuss Gas in der Stunde und vermochte damit ein leeres böhmisches Verbrennungsrohr binnen 10 Minuten, vom Anzünden an gerechnet, zu einem Band zusammenzuschmelzen. Um das Zurückschlagen der Lampen zu erschweren, gibt Erlenmeyer den Lampen nur eine Oeffnung für den Eintritt der Luft und zwar an der vom Experimentator abgewendeten Seite. Einige Verbesserungen, welche der Verf. an dem Gestell angebracht, sind aus der nachstehenden Fig. 5 ersichtlich.



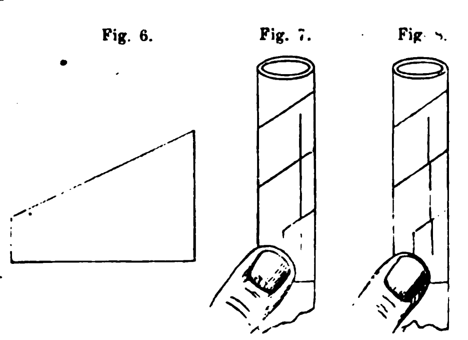
Fig. 5.



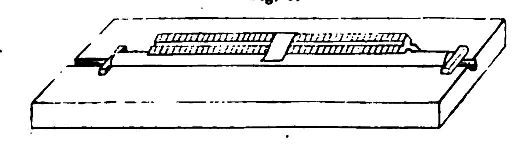
Graduirung der Büretten. Um sich zu überzeugen, dass ein zur Anfertigung einer Bürette auszuwählendes Glasrohr überall die gleiche Weite besitzt, wendet Carey Lea **) ein in der Form von Fig. 6 geschnittenes Stück glatten Briefpapiers an, streckt dasselbe stark, damit es sich nachher nicht mehr ausdehnen kann und wickelt es nach Angabe von Fig. 7 so um das zu prüfende Rohr, dass die Basis des Trapezes bei der Umwicklung am Rohr ganz in denselben

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, p. 37.
**) Americ. Journ. of science and arts T. XVII, p. 375.

Kreis zu fallen kommt. Hierauf legt er ein Kartenblatt auf das Papier und zieht mit einem sehr gut gespitzten Bleistift eine scharfe Linie über die Windungen desselben, wie Fig. 7 zeigt. Schiebt er nun das Papier einige Zoll am Rohr weiter entlang, so bleibt der Strich, wenn das Rohr gleich weit ist, eine einzige gerade Linie. Bei Variationen im Durchmesser verwandelt er sich dagegen in eine gebrochene Linie (Fig. 8). Das unbewaffnete Auge erkennt hierbei noch eine Abweichung der einzelnen Theile der Linie, welche nur $^1/_{100}$ Zoll beträgt, was einer Durchmesserdifferenz von annähernd $^1/_{300}$ Zoll entspricht. In der Originalabhandlung ist hier ein Versehen untergelaufen, indem der Radius mit dem Durchmesser verwechselt wurde, sonst könnte aus einer Abweichung von $^1/_{100}$ Zoll im Umfang nicht auf einen Unterschied von beinahe $^1/_{600}$ Zoll im Diameter geschlossen werden. Bei Anwendung einer Loupe lässt sich noch eine Abweichung der Theile der Linie, welche nur $^1/_{200}$ Zoll gleichkommt und einer solchen im Durchmesser von ungefähr $^1/_{600}$ Zoll entspricht, erkennen.


Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

Zur Eintheilung der Bürette bedient sich L. eines dreikantigen Zeichenmaassstabes, wie er von den Ingenieuren gebraucht zu werden pflegt. Er legt das Rohr in eine in einem Holzblock angebrachte Rinne (Fig. 9), deren Durchmesser kleiner ist als der des Rohrs, wodurch letzteres in dieser Lage an Stabilität gewinnt, zieht mit dem Diamant eine Längslinie an demselben, wobei die Kante der Rinne als Lineal dient, dreht das Rohr um einen Viertelzoll um seine Axe, zieht eine zweite Längslinie, erhält dadurch die Begrenzung für die einzelnen Theilstriche, welche nur von den Strichen für die fünften und zehnten Theile überschritten wird, und befestigt nun die Röhre durch an beiden Enden angebrachte Pflöcke. Sodann legt er den Maassstab am Rohr entlang an, so dass eine seiner Kanten auf demselben liegt, und befestigt diesen ebenfalls mit Pflöcken (in der Figur weggelassen).


Fig. 9.

Ein Stück dünnen Messingblechs, wie man es bei Elementaranalysen zum Einhüllen des Verbrennungsrohrs zu gebrauchen pflegt, wird, damit es genau auf der oberen Kante des Maassstabes ruhen kann, in einem scharfen Winkel gebogen und an seiner rechten Seite so zugeschnitten, dass dieselbe zu der Kante der Biegung rechtwinkelig steht und an dem über dem Maassstab auf das Rohr hinüberragenden Theile des Bleches zur Leitung für den Diamant dienen kann. Zwanzigstel eines Zolls oder Millimeter kann man auf diese Weise leicht übertragen.

Bei der Calibrirung benutzt Lea, um ein Kathetometer entbehren zu können, eine Art Lineal von Holz, $^1/_{10}$ Zoll dick, $1\,^1/_2$ Zoll breit und 2 Fuss lang, auf welches er ein etwa vier Zoll im Quadrat grosses, nach Andeutung der Figur 10 eingeschnittenes Kartenblatt so befestigt, dass es nur mit einigem Widerstand hin und hergeschoben werden kann. Ueber die Bürette ist ein ähnliches, in seiner unteren Hälfte geschwärztes Kartenblatt, wie es Mohr in seinem Lehrbuch der chem. analyt. Titrirmethode beschreibt, in gleicher Weise geschoben, so dass die Grenzen zwischen Weiss und Schwarz ein Millimeter unter der schwarzen Linie steht, welche die Oberfläche der Flüssigkeit angibt. Das Lineal wird dann neben die Bürette gestellt und sein Kartenblatt so lange verschoben, bis dessen Kante *B* genau mit der Trennungslinie zwischen Weiss und Schwarz des anderen correspondirt. Hierauf wird das Lineal vor den Beobachter gezogen, das Ende *C* bleibt dabei wie zuvor auf dem Tisch und der Beobachter richtet sein Auge so, dass er die Kante *B* die Trennungslinie zwischen Weiss und Schwarz decken sieht. — Eine andere beim Ablesen zu beobachtende Vorsichtsmaassregel besteht nach Lea darin, dass der Beobachter sich so stellt, dass er helles Licht von der Seite hat und das Blatt auf dem Rohre so dreht, dass es mit der Visirlinie einen Winkel von 45° bildet. Es wird dann sehr helles Licht von der Karte durch die Bürette reflectirt und die schwarze Linie an der Oberfläche der Flüssigkeit gewinnt eine ganz besondere Schärfe. Zum Beleg für den Einfluss, welchen diese Vorsichtsmaassregeln, namentlich auch das Augenrichtscheit (eye adjuster), so nennt Lea das linealartige Instrument, ausüben, führt er mehrere Gewichtsbestimmungen einer und derselben Wassermenge an, welche mit Anwendung und ohne Anwendung derselben aus einer Bürette abgezapft war, von denen wir folgende hier mittheilen:

Fig. 10.

A
B
C

1. Ohne die Vorsichtsmaassregeln.

Mittel aus den ersten drei Versuchen	=	2,023	Grm.
» » » zweiten » »	=	1,974	»

2. Mit den Vorsichtsmaassregeln.

Mittel aus den ersten drei Versuchen	=	2,046	Grm.
» » » zweiten » »	=	2,047	»
» » » zwei weiteren »	=	2,050	»

Reinigung der Schwefelsäure von Salpetersäure. Verdünnte Schwefelsäure soll nach W. Skey*) beim Schütteln mit frisch ausgeglühter Holzkohle einen Gehalt an Salpetersäure vollständig verlieren, concentrirte Schwefelsäure jedoch nicht.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

W. Casselmann.

Ueber die Absorptionsstreifen des Wasserstoffs. Angström und Thalen haben gefunden**), dass das Spectrum des Wasserstoffs ausser den drei bereits bekannten Linien, von denen zwei mit C und F zusammenfallen, und die dritte mit einer in der Nähe von G, noch eine vierte enthält, welche beinahe in der Mitte des Zwischenraums zwischen G und H liegt und einer sehr intensiven Frauenhofer'schen, auch in den Spectren mehrerer Sterne angetroffenen Linie entspricht, welche die Verf. mit h bezeichnet haben. Mit einer Geissler'schen Röhre lässt sich dieselbe sehr bestimmt beobachten, obwohl sie schwächer ist als die drei andern.

Zur Nachweisung des Wasserstoffsuperoxyds. Schönbein***) empfiehlt zur raschen und sicheren Auffindung der kleinsten Mengen von Wasserstoffsuperoxyd namentlich in alkoholischen Flüssigkeiten, Aether etc. in erster Linie Bleiessig, Jodkaliumkleister und Essigsäure,

*) Chem. News XIV, p. 217.
**) Compt. rend. LXIII, p. 649.
***) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCVIII, p. 262.

das heisst die Reaction, welche derselbe bereits im 1. Jahrg. dieser Zeitschr. S. 441 mitgetheilt hat, — ein zweites in den genannten Fällen sehr geeignetes Reagens bildet die frisch bereitete (ungefähr 1 Proc. Harz enthaltende) Guajactinctur, welche bei Gegenwart von Blutkörperchen durch Wasserstoffsuperoxyd blau gefärbt wird. Diese Reaction ist zwar nicht ganz so scharf wie die eben erwähnte, aber doch immer noch sehr empfindlich, so dass, wenn man ein halbes Grm. der Guajactinctur und etwa ein Grm. Wasserstoffsuperoxyd enthaltende Flüssigkeit vermischt und hierzu einige Tropfen Wassers hinzufügt, welches durch Blutkörperchen stark geröthet ist (oder einer wässerigen Lösung getrockneten Blutes), sich das Gemisch, je nach der grösseren oder geringeren Menge des Superoxyds, rascher oder langsamer und mehr oder weniger tief blau färbt.

Einwirkung reducirender Substanzen auf Salpetersäure und auf salpetersaure Salze. Bekanntlich hat Schönbein *) auf die Reduction der freien oder an Basen gebundenen Salpetersäure zu salpetriger Säure durch Reductionsmittel (Zink, Kadmium) ein äusserst empfindliches Verfahren zur Entdeckung der Salpetersäure gegründet. A. Terreil **) theilt Versuche über dieselbe Reaction mit und zeigt, dass Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und schwefligsaure Salze in derselben Weise wirken wie Wasserstoff im Entstehungszustande. — Ebenso bestätigt er die schon 1857 von Fresenius ***) bei Kritik der Martin'schen Salpetersäure-Bestimmungsmethode mitgetheilte Thatsache, dass Zink die Salpetersäure in saurer Lösung nur sehr langsam und unvollständig in Ammoniak überführt. Als der Verf. z. B. 1 Centigrm. Salpeter, in angesäuertem Wasser gelöst, zwölf Stunden lang mit Zink behandelte, war derselbe noch nicht vollständig in Ammoniaksalz verwandelt worden, denn die Flüssigkeit entfärbte noch einige Tropfen einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali. (Directe Versuche zeigten, dass alle niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs, ausser dem Oxydul, die Uebermangansäure reduciren, Stickoxyd wird von übermangansaurem Kali vollständig unter Bildung von Salpeter und Mangansuperoxyd absorbirt.) Wenn man angesäuertes Wasser, welches eine Spur Salpetersäure oder eines salpeter-

*) Diese Zeitschr. 1, 15.
**) Compt. rend. LXIII, p. 970.
***) Dessen Anleit. zur quant. An. 4. Aufl. S. 372.

sauren Salzes enthält, einige Minuten lang auf Zink einwirken lässt, so besitzt die wieder abgegossene Flüssigkeit das Vermögen grosse Quantitäten einer Lösung von übermangansaurem Kali zu entfärben, und bei Anwendung grösserer Mengen kann man sich leicht davon überzeugen, dass die Flüssigkeit salpetrige Säure oder ein Salz derselben enthält. Diese Thatsache beweist, dass man bei der Bestimmung des Eisens mit übermangansaurem Kali grossen Irrthümern ausgesetzt ist, wenn man nicht jede Spur von Salpetersäure entfernt hat, ehe man das Oxyd durch Zink oder schweflige Säure zu Oxydul reducirt, weil selbst sehr kleine Mengen von Salpetersäure hinreichen, um in sehr bedeutender Weise auf das Resultat zu influiren. Chlorsäure und chlorsaure Salze wirken unter denselben Umständen nicht auf die Chamäleonlösung ein. T. macht auf die Berücksichtigung, welche diese Verhältnisse in der analytischen Chemie verdienen aufmerksam, namentlich bezüglich der Auffindung geringer Mengen von salpetersauren Salzen in jeder Art von Flüssigkeit.

Auffindung des Jods. Carey Lea*) empfiehlt das Jod, wenn es in Verbindung mit Wasserstoff oder mit einem Metall vorliegt, mit Chromsäure abzuscheiden, um es an seiner Einwirkung auf Stärkekleister zu erkennen, weil dieselbe energischer wirke als Salpetersäure und noch bei Verdünnungsgraden zum Ziele führe, bei welchen jene im Stich lasse, während andererseits ein Ueberschuss davon nicht schade, wie es bei Chlor- oder Bromwasser der Fall ist. Eine mit Salpetersäure vermischte Jodkaliumlösung, welche so sehr verdünnt ist, dass Stärkekleister keinen wahrnehmbaren Einfluss darauf ausübt, bringt nach Lea bei Zusatz von einem Tropfen sehr verdünnter Lösung von zweifachchromsaurem Kali sofort die charakteristische Reaction hervor. Wird Salzsäure statt Salpetersäure angewandt, so ist die Reaction noch empfindlicher und wenigstens ebenso empfindlich wie die mit Chlorwasser. Mit Lösungen von Jodkalium bis zu $^1/_{100000}$ Gehalt war der Niederschlag reichlich, wurde aber weniger blau und mehr röthlich, wenn die Verdünnung wuchs. Ueber diesen Punkt hinaus nahm die Bestimmtheit der Reaction rasch ab. Bei $^1/_{400000}$ war sie noch deutlich, bei $^1/_{800000}$ aber zweifelhaft, obgleich die Flüssigkeit dunkler zu werden schien. Bei Ausführung einer Prüfung auf Jod hält Lea für am zweckmässigsten so zu verfahren, dass man zuerst zu der zu untersuchenden Flüssigkeit die

*) Chem. News XIV, p. 147

Stärke, sodann nach dem Umrühren einen Tropfen einer verdünnten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, welcher hinreicht der Flüssigkeit eine blass gelbe Farbe zu ertheilen, und endlich einige Tropfen Salzsäure zufügt. Es ist übrigens zu bemerken, dass bei einem grossen Ueberschuss der beiden zuletzt genannten Reagentien die Stärke Chromsäure reduciren kann, welcher Umstand, im Falle die Lösung nicht soviel der Jodverbindung enthält, dass ein wirklicher blauer oder röthlicher Niederschlag entsteht, wegen der bläulich-grünen Farbe des Chromoxydsalzes die Reaction unsicher machen kann. Die Versuche waren bei einer Temperatur von ungefähr 65° F. angestellt, was der Verf. hervorhebt, weil, wie Fresenius nachgewiesen, die Empfindlichkeit der Reaction abnimmt, wenn die Temperatur wächst. Zum Schlusse meint Derselbe übrigens, dass das Verfahren von Fresenius*), das Jod mit untersalpetersäurehaltiger Schwefelsäure abzuscheiden, **) eine Reaction liefere, welche hinsichtlich der Empfindlichkeit nur wenig hinter der von ihm empfohlenen zurückbleibe.

L. A. Buchner***) und Nadler†) empfehlen — wie diess Hempel††) schon früher gethan — das Eisenchlorid als Reagens auf Jod. Letzterer macht namentlich darauf aufmerksam, dass, wenn die zu prüfende verdünnte Lösung Schwefelcyankalium oder Schwefelcyannatrium enthalte, mit Untersalpetersäure oder mit Chlorwasser, durch Bildung von Pseudoschwefelcyan, je nach der Concentration der Lösung, eine zwiebelrothe bis rosenrothe, unter Umständen sogar eine bläuliche Färbung eintrete, die für Jodreaction gehalten werden könne und verfährt deshalb so, dass er die auf Jod zu prüfende, vorher auf wenige CC. concentrirte Flüssigkeit in einem gewöhnlichen Probircylinder von etwa 12 Cm. Länge und 1 Cm. Durchmesser mit Salzsäure ansäuert und nach Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorid vorsichtig und unter Umschütteln bis nahe zum Kochen erhitzt, nachdem er zuvor die Mündung des Cylinders mit einem mit frischem

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, p. 184; Liebig's Jahresbericht für 1857 p. 531, wo nachgewiesen ist, dass die Jodreaction mit untersalpetersäurehaltiger Schwefelsäure bei 13° ihre Grenze bei $^1/_{330000}$ Gehalt an Jod erreicht.

**) Die Untersalpetersäure enthaltende Schwefelsäure ist zuerst von F. J. Otto zur Abscheidung des Jods empfohlen worden. R. F.

***) N. Repertorium f. Pharm. XV, p. 560.

†) Journ. f. prakt. Chemie XCIX, p. 188.

††) Annal. d. Chem. u. Pharm. CVII, 102.

Stärkekleister bestrichenen weissen Papier bedeckt hat. Das frei werdende Jod färbt den feuchten Stärkekleister blau oder bei höchst geringer Menge rosenroth. Auf diese Weise konnte Nadler noch in 250000 facher Verdünnung das Jod nachweisen.

Um die atmosphärische Luft auf Jod zu prüfen, leitete N. dieselbe durch Natronlauge, verwandelte das Natron in kohlensaures Salz, verdampfte zur Trockne und extrahirte mit Weingeist. Das hierbei neben Jodnatrium gebildete jodsaure Natron ist in Weingeist zwar schwierig und langsam löslich, jedoch, wie directe Versuche zeigten, entgegen den gewöhnlichen Angaben, löslich genug, um bei der geringen Menge, in welcher es gebildet sein konnte, nicht im Rückstande zu bleiben.

Wenn organische Materien auf Jod geprüft werden sollen, so vermischt oder durchtränkt N. dieselben mit Natronlauge, trocknet ein und verkohlt sie in kleinen Quantitäten im Porzellan- oder Platintiegel, sorgt jedoch hierbei dafür, dass die Temperatur nicht viel höher steigt, als zur Verkohlung nöthig ist, weil in stärkerer Hitze Jodnatrium verdampft. Diese Operation geht zwar sehr langsam von statten, allein die erhaltene Kohle enthält dann noch die ganze Jodmenge.

Zur Bestimmung des Fluors. Städeler *) bezweifelt die Richtigkeit der Angabe Forchhammer's, dass man gewissen fluorhaltigen Silicaten, wie z. B. dem Topas, durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien nicht alles Fluor entziehen könne, findet dagegen die Ursache davon, dass man beim Aufschliessen solcher Verbindungen mit kohlensauren Alkalien niemals die ganze Menge des Fluors erhält, in etwas Anderem. Beim Erhitzen von Fluornatrium über einer gewöhnlichen Gaslampe oder in nicht zu greller Gebläseflamme erleidet dasselbe keine Gewichtsabnahme, falls der Platintiegel bedeckt ist, beim Oeffnen des Tiegels tritt jedoch sofort Gewichtsverminderung ein, so dass 0,7556 Grm. in 5 Minuten 2,5 Proc., 1,9026 Grm. Fluorkalium in 15 Minuten sogar 9 Proc. an Gewicht verloren, ein Beweis, dass die genannten Fluorverbindungen sich hierbei ganz wie die entsprechenden Chlorverbindungen verhalten. Da nun bei dem Aufschliessen der in Rede stehenden Silicate ein Gasstrom von Kohlensäure aus der glühenden flüssigen Masse sich entwickele, so sind, meint Städeler, die Umstände besonders günstig, eine Verflüchtigung von Fluormetall zu veranlassen, welche den Grund bilde, dass die Fluorbestimmungen nach dieser Methode zu gering ausfallen.

*) Journ. f. prakt. Chem. XCIX, p. 66.

Trennung von Arsen und Antimon. G. Pallet und J. Clark*) schlagen — wie diess früher schon A. W. Hofmann**) gethan — vor, die übrigens schon seit längerer Zeit bekannte (vergl. Handwörterb. d. Chem. 2. Aufl., II, Bd. 1, p. 143) Verschiedenheit im Verhalten des Antimon- und Arsenwasserstoffs gegen eine mässig verdünnte Silbernitratlösung, worin ersteres eine Verbindung von Antimon mit Silber ($SbAg_3$) niederschlägt, während sich aus letzterem arsenige Säure bildet, zur Trennung von Antimon und Arsen zu benutzen. Dieselbe gelingt jedoch nur, wenn beide Elemente in nicht zu grossen Mengen vorhanden sind, weil sich sonst im Entwicklungsgefäss des Marsh'schen Apparates ein schwarzes, in Salzsäure unlösliches Pulver bildet, welches Antimon, Arsen und Zink enthält. ***)

Löslichkeit der Kieselerde in Salmiakgeist. Nach Richard Príbram †) löst sich die Kieselerde in jedem Zustande in Salmiakgeist von 10 Proc. Ammoniakgehalt auf, am leichtesten im gallertartigen (1 Gewichtstheil, als wasserfreie Säure gerechnet, in 140 Theilen Flüssigkeit), dann künstliche, wasserfreie (1 Theil in 265 Theilen) künstliche, trockene, aber noch wasserhaltige ††) (1 Theil, wasserfrei gerechnet, in 330 Theilen) und endlich die wasserfreie natürliche, (1 Theil in 5900 Theilen). Beim Entweichen des Ammoniaks, mag dasselbe nun durch Verdunstung in gewöhnlicher Temperatur oder durch Kochen bewirkt werden, scheidet sich die Kieselsäure nicht wieder aus, sondern es bleiben Salze von wechselnder Zusammensetzung aufgelöst. Wenn beim freiwilligen Verdunsten die Flüssigkeit keine Reaction auf freies Ammoniak mehr gibt, so sollen auf 1 Aeq. Ammoniumoxyd noch 4 Aeq. Kieselsäure (SiO_3) in Lösung sein und beim Kochen sollen $^{19}/_{20}$ des noch vorhandenen Ammoniaks ausgetrieben werden, so dass jenes

*) Chem News XIV, p. 289.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. CXV, p. 287.

***) Dass abgesehen hiervon die Trennung keine scharfe ist, hat J. M. Scherer (diese Zeitschr. 3. 200) nachgewiesen. R. F.

†) Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. XVI, p. 30, Dingl. polyt. Journ. CLXXXII, p. 432.

††) Dargestellt durch starkes Ansäuern der Lösung eines Alkalisilicates mit Salzsäure, Eindampfen über schwachem Feuer, Behandeln mit Wasser und Trocknen des ausgeschiedenen Rückstandes bei gewöhnlicher Temperatur oder unter der Luftpumpe. Sie enthielt noch so viel Wasser wie der Formel $SiO_3 + 2HO$ entspricht.

Verhältniss in das von 1 : 80 sich umändert. Eine Verbindung von dieser letzteren Zusammensetzung bleibt auch beim vollständigen Eintrocknen der Lösung in gewöhnlicher Temperatur zurück. Dieselbe ist aber nun nur spurenweise in Wasser löslich.

Zur Aufsuchung der Alkalien in Mineralien auf spectralanalytischem Wege empfiehlt Belohoubeck *) sich der Kieselfluorverbindungen, erhalten durch Fällen der Lösung in Salzsäure, erforderlichen Falls nach vorhergegangener Aufschliessung, mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Weingeist zu bedienen, weil man dann nur Alkaliverbindungen (K, Na, Li, Rb, Cs) in die Flamme bringe und die Färbung der letzteren durch Fluorverbindungen erfolge, welche eine schärfere Beobachtung zuliessen als die Chlorverbindungen. Bei sehr geringen Mengen der Alkalien fügt der Verf. der Lösung etwas Chlorbaryum zu.

Bestimmung des Urans. Belohoubeck **) hat Versuche über maassanalytische Bestimmung des Urans mit Chamäleonlösung angestellt, indem er die Lösung von schwefelsaurem, salpetersaurem und essigsaurem Uranoxyd, sowie von Uranoxychlorid ($U_2O_2Cl.$) mit etwas Schwefelsäure vermischte, sodann einige Stückchen von reinem Zink hinzufügte, um das Oxyd zu Oxydul zu reduciren, und in einem verkorkten Kochfläschchen erhitzte, welches durch eine in Wasser mündende Röhre von der Luft abgesperrt war. Nach einigen Minuten änderte die Flüssigkeit ihre Farbe, wurde gelbgrün und später meergrün. Die Farbe allein gab aber kein sicheres Erkennungsmittel der vollendeten Reduction ab, denn einige Versuche, bei denen die Reduction nur wenige Minuten währte, gaben ungenügende Resultate, weshalb der Verf. durch besondere Versuche die Zeit ausmittelte, welche zur vollständigen Reduction erforderlich ist. Es ergab sich hierbei, dass für kleinere Mengen Urans 1/4, für grössere 1/4 bis 1/2 Stunde ausreicht. Die Oxydullösung wurde mit viel Wasser, bis zur vollständigen Farblosigkeit, und mit etwas Schwefelsäure vermischt und hierauf mit Chamäleonlösung, deren Titer mit schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak gestellt war, titrirt, wobei das Ende der Reaction sich ausgezeichnet gut erkennen liess. — Zur Vergleichung bestimmte B. das Uran in denselben Lösungen als Oxydoxydul mit Beobachtung aller von Rammelsberg angegebenen

*) Journ. f. prakt. Chem. XCIX. 235.
**) Ebendaselbst XCIX, p. 231.

Vorsichtsmaassregeln. In 10 CC. der Lösung von schwefelsaurem Uranoxyd, welches durch Auflösen von reinem Uranoxyd (denn es enthielt nur eine Spur von Alkalien) in verdünnter Schwefelsäure dargestellt war, fand B., indem er bei fünf übereinstimmenden Versuchen 1,1 CC. der Chamäleonlösung (2,9 CC. entspr. 0,0143 Grm. Fe) verbrauchte, 0,013948 Grm. Uranoxyd (U = 60), während durch die Gewichtsbestimmung 0,01416 Grm. erhalten wurden; bei dem essigsauren Salz ergaben sich in ähnlicher Weise 0,02547 anstatt 0,02435 (und 0,02445), bei der salzsauren Lösung 0,05280016 anstatt 0,0529828 (und 0,053084) Grm. U_2O_3. — Hiernach empfiehlt Belohoubeck vorzugsweise die Anwendung des schwefelsauren Salzes und der Chlorverbindung. Bei Versuchen mit dem salpetersauren Salze wurden so bedeutende Differenzen erhalten (0,035504 anstatt 0,021805 Grm. U_2O_3), dass sich dasselbe zur Titrirung nicht empfiehlt. Der Verf. erklärt diess dadurch, dass sich wahrscheinlich durch die reducirenden Wirkungen des Zinks eine niedere Oxydationsstufe des Stickstoffs gebildet und ebenfalls auf das Chamäleon reducirend gewirkt habe. Bezüglich seiner noch nicht abgeschlossenen Versuche mit phosphorsaurem Uranoxyd theilt Belohoubeck mit, dass sich die in Rede stehende Methode auch hierbei vollkommen eigne und auf diese Weise eine indirecte Bestimmung der Phosphorsäure zulasse.

Verhalten der salpetersauren Salze von Silberoxyd und von Quecksilberoxydul gegen Platinchlorid. Zur Aufklärung abweichender Angaben, welche Dumas*) und Cahours**) über diesen Gegenstand machen, indem ersterer angibt, aus einer Platinchloridlösung werde durch salpetersaures Silberoxyd ein Gemenge von Chlorsilber und Platinchlorür unter völliger Abscheidung des Platins niedergeschlagen und salpetersaures Quecksilberoxydul wirke ebenso, während Cahours sagt, es entstehe dabei Chlorsilber als Niederschlag und salpetersaures Platinoxyd in dunkelbrauner Lösung, hat Comaille Versuche angestellt***) und dabei bezüglich der Reaction des salpetersauren Silberoxyds die erstere Angabe bestätigt gefunden. Der gelbe, alles Platin enthaltende Niederschlag, der sich im Sonnenlicht nicht schwärzt, mit der Zeit in zerstreutem Licht aber grau wird, an Am-

*) Traité de Chim. III, p. 766.
**) Ebendaselbst II, p. 556.
***) Compt. rend. LXIII, p. 553.

moniak bei längerer Einwirkung Chlorsilber unter Zurücklassung von Platinchlorür, an warme Salzsäure das Platin als Chlorid unter Zurücklassung von Chlorsilber abgibt, hat die Formel AgCl + 2 (PtCl) und es wird kein salpetersaures Platinsalz gebildet, wie denn auch die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit sich in der Ruhe oder in der Wärme vollständig entfärbt.

Bei Anwendung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bildet sich ebenfalls kein salpetersaures Platinoxyd, sondern, wenn man in gewöhnlicher Temperatur arbeitet, ein gelber, rasch kastanienbraun werdender, bei längerem Kochen in Salpetersäure löslicher, bei Zusatz von Ammoniak und von Kali sich schwärzender, bei 115° noch kein Wasser abgebender, in höherer Temperatur aber sich in Wasser, metallisches Platin und ein weisses, mit rothen Partieen vermischtes Sublimat zersetzender Niederschlag, welcher durch einen Ueberschuss des Quecksilbersalzes dargestellt, einerlei ob man letzteres auf einmal dem Platinsalz zufügt, oder umgekehrt verfährt, die Formel PtCl + (2HgO + Hg_2Cl + 3 HO) + 2 aq. besitzt. Da die Flüssigkeit, aus welcher er sich abgeschieden hat, freie Salpetersäure enthält, so ist Comaille der Ansicht, dass das Quecksilber darin ganz als Oxychlorid und nicht theilweise als Oxyd vorhanden sein müsse. Wenn man ihn in der Wärme bereitet, so besteht der Niederschlag nur aus metallischem Platin, in welches er ebenfalls nach Fällung in der Kälte beim Behandeln mit Salzsäure übergeht. — Befolgt man eine fractionirte Fällungsmethode, indem man die Quecksilberlösung dem Platinchlorid nach und nach zufügt und den jedesmal erzeugten Niederschlag abfiltrirt, so tritt bei den letzteren Niederschlägen die Bräunung erst nach immer längerer Zeit ein. Die so erhaltenen einzelnen Niederschläge stimmen in ihrer Zusammensetzung nicht überein, sondern enthalten, je später sie abgeschieden worden sind, desto mehr Quecksilber und desto weniger Platin.

Reactionen der Titansäure. Titansäurelösungen werden durch Ferrocyankalium nach Merz*) nur bei Gegenwart von Eisen schmutziggrün gefällt; ist die Titansäure völlig eisenfrei, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag.**) — Die Reaction mit Gerbsäure ist so empfindlich, dass selbst die verdünntesten Titansäurelösungen zwar keinen Nieder-

*) Journ. f. prakt. Chem. XCIX, p. 174.

**) Wie diess auch in den analytisch-chemischen Werken zu lesen (H. Rose, Traité complet de chim. analyt. I. 283, — Fresenius, Anl. zur qual. An. 12. Aufl. S. 125). R. F.

chlag mehr damit erzeugen, aber sich doch noch intensiv orangeroth färben. — Aus einer Lösung von Titanoxychlorid fällt eine überschüssige Lösung von saurem chromsaurem Kali schön gelbe Flocken, die jedoch bald pulverförmig und orangefarben werden, in Säuren leicht löslich sind und beim Auswaschen sich zersetzen. — Kleinere Mengen von titansauren Alkalien werden von heisser verdünnter Salzsäure (gleiche Volume concentrirter Säure und Wasser) leicht ganz klar aufgelöst, bei grösseren Mengen dagegen wird die Titansäure als Metatitansäure beinahe vollständig abgeschieden.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Trennung der rechts- und linksweinsauren Salze mit Hülfe übersättigter Lösungen. Gernez*) hat die interessante Beobachtung gemacht, dass eine übersättigte Lösung von linksweinsaurem Natron-Ammon, in Berührung mit einem Fragment des rechtsweinsauren Salzes nicht krystallisirt und umgekehrt die übersättigte Lösung des rechtsweinsauren Salzes, in Berührung mit linksweinsaurem Salz, keine Krystalle ausscheidet. Gernez untersuchte darauf das Verhalten einer übersättigten Lösung von traubensaurem Natron-Ammon und fand, dass diese in Berührung mit einem Fragment des rechtsdrehenden Salzes nur rechtsdrehende Krystalle, mit einem linksdrehenden dagegen nur linksdrehende Krystalle ausscheidet. Es ist dieses in der That eine sehr einfache Methode um aus dem traubensauren Doppelzalz nach Belieben das rechts- oder linksdrehende Salz zur Ausscheidung zu bringen.

Ein neues Reagens auf Pflanzenalkaloïde. W. Marmé*) hat gefunden, dass das Kaliumkadmiumjodid ein sehr brauchbares Reagens für viele Pflanzenalkaloïde ist. Aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung werden selbst bei starker Verdünnung Nicotin, Coniin, Piperin, Morphin, Codeïn, Thebaïn, Narcotin, Narceïn, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Strychnin, Brucin, Veratrin, Berberin, Bebeerin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Delphinin, Emetin, Curarin und Cytisin durch eine

---

*) Compt. rend. Tom. 63, p. 843.

**) Vom Verfasser mitgetheilt.

Lösung von Kaliumkadmiumjodid gefällt. Gegen Allantoin, Alloxan, Cystin, Guanin, Harnstoff, Kreatin, Kreatinin, Leucin, Taurin, Xanthin verhält sich jedoch das genannte Reagens, ebenso wie eine Lösung von Jodkadmium, indifferent. Auch auf die Glucoside, Amygdalin, Salicin, Phloridzin, Aesculin, Saponin, Cyclamin, Ononin, Digitalin, Glycyrrhizin, Colocynthin, Helleboreïn, Helleborin wirkt das Reagens nicht, ebensowenig auf Asparagin und endlich auch nicht auf fixes und flüchtiges Alkali in angesäuerter Lösung. — Die Niederschläge der Alkaloïde sind zunächst alle flockig und weiss, werden aber zum Theil sehr bald krystallinisch. Morphin wird aus stärkeren Lösungen gallertartig, aus verdünnteren in relativ grossen federigen Krystallen gefällt — Chinin und Strychnin werden bei 10000facher Verdünnung flockig und vollständig gefällt. — Die Niederschläge sind unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser, leicht in einem Ueberschuss des Fällungsmittels. Sie zersetzen sich zum Theil beim längeren Stehen ebenso wie die entsprechenden Jodquecksilber — und Jodwismuth-Alkaloïdverbindungen von Planta und Dragendorff. Aus den Niederschlägen lassen sich die Alkaloïde wiedergewinnen durch Uebersättigen der Lösung mit einem entsprechenden Alkali und nachfolgendem Schütteln mit einem geeigneten Lösungsmittel; Benzin z. B. nach Rodgers für Strychnin und nach Dragendorff auch für viele andere Alkaloïde. — Das Reagens, dargestellt durch Eintragen von Jodkadmium in eine concentrirte kochende Lösung von Jodkalium bis zur Sättigung und Zusatz eines gleichen Volumens kalt gesättigter Jodkaliumlösung, hält sich lange Zeit unzersetzt, verdünnte Lösungen sind nicht haltbar.

Prüfung des schwefelsauren Chinins. Zur Prüfung des Chinins auf Chinidin etc. empfiehlt Stoddart*) folgende Methoden: In ein verschliessbares Glasrohr bringt man 0,6 Grm. des verdächtigen Salzes, löst in 0,5 Grm. Schwefelsäure, die man mit 3 Grm. Wasser verdünnt hat, und versetzt die erhaltene Lösung mit 7,5 Grm. Aether, 0,18 Grm. Alkohol und 2 Grm. einer Natronlauge von circa 8 Proc. Nach gründlichem Umschütteln überlässt man 12 Stunden der Ruhe. Ist Chinidin, Cinchonin oder Cinchonidin vorhanden, so finden sie sich an der Trennungsfläche des Aethers vereinigt, das Chinidin in der Form einer öligen Schicht, das Cinchonidin dagegen krystallinisch. Die zweite Methode besteht in der mikroskopischen Untersuchung des krystalli-

*) Journ. de pharm. et de chim. Bd. 4, p. 50.

nischen Niederschlags, welchen eine Lösung von Schwefelcyankalium (10 Grm. in 45 Grm. Wasser) in einer gesättigten und neutralen Lösung des zu prüfenden Chininsulfats erzeugt.

Uebersicht des Verhaltens der medicinischen flüchtigen Basen gegen die wichtigsten Reagentien *).

W bedeutet wässerige Lösung; S bedeutet Salz- oder saure Lösung.

Reagentien.	Ammoniak.	Trimethylamin.	Anilin
Kaliumbijodid.	W. Entfärbung. S. Keine Veränderung.	W u. S. Orangegelber Niederschlag.	Braune Lösung, später Niederschlag oder nicht.
Gerbsäure.	W. Kein Niederschlag. S. Niederschlag von Gerbsäure, wenn concentrirt.	In neutralen und alkalischen Lösungen weisser käsiger Niederschlag.	Kein Niederschlag.
Sublimat.	W. Weisser Niederschlag.	W. Weisser Niederschlag.	Kein Niederschlag.
Kalium-Quecksilberjodid.	S. Kein Niederschlag; mit Kalilauge orangebrauner Niederschlag. W. Weissgelber, im Ueberschuss löslicher Niederschlag.	S. Eine lockere Masse von blassgelben Krystallen; leicht löslich in Jodkalium und in Kalilauge; durch Schütteln mit Wasser zersetzbar W. Im Ueberschuss löslicher Niederschlag.	W. Weisser Niederschlag, löslich im Ueberschuss und in Jodkalium; durch Kalilauge wird er hervorgebracht, aber im Ueberschuss derselben wieder löslich.
Essigsaures Bleioxyd.	W. Weisser Niederschlag.	W. Weisser Niederschlag.	0
Salpetersaures Silberoxyd.	W. Bräunlicher Niederschlag.	W. Gräulicher, in Salpetersäure löslicher Niederschlag.	Kein Niederschlag.
Goldchlorid.	W. Röthlich gelber Niederschlag.	W. Graulich gelber Niederschlag, löslich in Salzsäure.	W. Kein Niederschlag.
Platinchlorid.	0	0	0
Dichtigkeit u. Löslichkeit in Wasser.	Sehr löslich, mit Wasser mischbar.	Sehr löslich, mit Wasser mischbar.	Kaum löslich, schwimmt auf dem Wasser.

*) Pharm. Centralhalle. Bd. 7, p. 285.

Reagentien.	Nicotin.	Coniin.	Lobeliin.
Kaliumbijodid.	W. u. S. Braunrother Niederschlag.	W. u. S. Blass-braunrother Niederschlag.	W. u S. Braunrother Niederschlag.
Gerbsäure.	Weisslicher, in Säuren löslicher Niederschlag.	Weisser, in Gerbsäure und anderen Säuren löslicher Niederschlag.	Weisser, in Gerbsäure und in Ammoniak löslicher Niederschlag.
Sublimat	W. Weisser Niederschlag.	W. Weisser Niederschlag.	W. Kein Niederschlag.
Kalium-Quecksilberjodid.	W. und S. Gelblicher Niederschlag, im Ueberschuss schwer, in Kalilauge leicht löslich.	W. und S. Wie beim Nicotin.	W. u. S. Blassgelber Niederschlag, wenig löslich im Ueberschuss oder in Kalilauge.
Essigsaures Bleioxyd.	W. Weisser Niederschlag.	W. Weisser Niederschlag.	W. Weisser Niederschlag.
Salpetersaures Silberoxyd.	W. Anfangs kein Niederschlag, dann beim Erwärmen ein bräunlich - schwarzer Niederschlag.	W. Weisser, dann braun werdender Niederschlag, löslich in Ammon, anfangs auch in Salpetersäure.	W. Weisser Niederschlag, löslich in Ammon und Salpetersäure.
Goldchlorid.	W. Gelblicher, käsiger Niederschlag. Unlöslich in Salzsäure.	W. Weisslicher, in Salzsäure unlöslicher Niederschlag.	W. Blassgelber, in Salzsäure unlöslicher Niederschlag.
Platinchlorid	Deutlicher Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder auflöst.	0	0
Dichtigkeit u. Löslichkeit in Wasser.	Wenig löslich, sinkt in Wasser unter.	Wenig löslich, schwimmt auf dem Wasser.	Wenig löslich, schwimmt auf dem Wasser.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Bestimmung des Cantharidins in den spanischen Fliegen und verwandten Insekten. Nach Dragendorff und Bluhm *) empfiehlt sich hierzu folgende Methode: Etwa 23 bis 30 Grm.

*) Pharm. Zeitschrift f. Russland Bd. 4, p. 160.

gepulverte Canthariden werden mit 8 bis 10 Grm. gebrannter Magnesia und der nöthigen Menge Wasser zu einem Brei angerührt, auf dem Dampfbade zur Trockne gebracht, die trockne zerriebene Masse mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und sogleich mit Aether geschüttelt, was so lange mit neuen Mengen Aether wiederholt wird, als dieser noch Cantharidin aufnimmt. Von den vereinigten Aetherauszügen wird der Aether abdestillirt, nachdem man denselben vorher mit Wasser geschüttelt hat. Es bleibt ein Rest, welcher aus Krystallen des Cantharidins, Fett und etwas einer gelben Materie besteht. Das Fett wird durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff, die gelbe Materie durch Waschen mit Alkohol entfernt, nachdem man zuvor den ganzen Destillationsrückstand auf ein tarirtes Filter gebracht hat. Das auf diesem bleibende Cantharidin wird später bei 100° C. getrocknet und gewogen. Für je 10 CC. hierbei verbrauchten Schwefelkohlenstoff werden 0,0085 Grm. Cantharidin zum Resultat der Wägung hinzuaddirt, für je 10 CC. Alkohol 0,0024 Grm. Wie sich die Verff. später überzeugten, kann man auch, nachdem man den magnesiahaltigen Cantharidenrückstand mit Schwefelsäure schwach angesäuert hat, wieder zur Trockne verdunsten und den erhaltenen Rückstand mit Aether und Chloroform extrahiren. Anstatt der Magnesia kann auch Zinkoxyd zu diesem Versuche dienen. Bei verschiedenen theilweise mit Hülfe von Zinkoxyd, theilweise mittelst Magnesia angestellten Bestimmungen wurde der Cantharidingehalt im Mittel von 4 Bestimmungen zu 0,2642 Proc., schwankend von 0,253 bis 0,2782 Proc., gefunden. — Es mag hier noch angeführt werden, dass nach Dragendorff's Bestimmungen

100	Th.	Alkohol von 92° Tr.	bei	18° C.	0,03	Gewth.	Cantharidin	lösen.
»	»	Schwefelkohlenstoff	»	»	0,06	»	»	»
»	»	Aether	»	»	0,11	»	»	»
»	»	Benzin	»	»	0,20	»	»	»
»	»	Chloroform	»	»	1,20	»	»	»

Beim Verdunsten dieser Lösungen verflüchtigen sich, wie Controlversuche ergaben, nicht einmal Spuren des Cantharidins.

Bei weiteren Versuchen mit dem Cantharidin zeigte sich, dass wenn ein Auszug der Canthariden, mit Alkohol bereitet, mit mässig verdünnter Schwefelsäure (etwa 1 zu 4 oder 5 Wasser,) vermischt wird, in das sich abscheidende Fett, welches sich auf der Oberfläche ansammelt, kein Cantharidin übergeht, ebensowenig, wenn ein Auszug der Canthariden, mit Schwefelsäure und Alkohol bereitet, mit reinem Wasser verdünnt wird. Diess gab Veranlassung noch eine andere Abscheidungsmethode für das Cantharidin zu prüfen. 23 Grm. gepulverte

Canthariden wurden 5 mal mit je 5 Unzen schwefelsäurehaltigem Alkohol ausgekocht, (auf 5 Unzen Alkohol 50 Tropfen der gewöhnlichen verdünnten Schwefelsäure), der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und nach 5 Stunden vom ausgeschiedenen Fette durch Abschöpfen des letzteren mit einem Hornlöffel befreit. Das schwefelsaure Waschwasser des Fettes nebst der ursprünglichen schwefelsauren Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, der filtrirte Aetherauszug abdestillirt, lieferte 0,0418 Grm. reines Cantharidin = 0,1817 Proc.

Wenn sich diese Methode auch nicht gerade eignet zur quantitativen Bestimmung des Cantharidins, so dürfte dieselbe dennoch, da bei derselben die Anwendung des Aethers auf ein Minimum reducirt werden kann, für die Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers Beachtung verdienen.

(Fortsetzung folgt.)

Verbessertes Verfahren zur directen Titrirung des Eisens mittelst unterschwefligsauren Natrons.

Von

Dr. **A. C. Oudemans** jun.

Bekanntlich hat Scherer (diese Zeitschrift, Jahrg. I, p. 214) zuerst vorgeschlagen, Eisenoxyd durch Titriren mit unterschwefligsaurem Natron zu bestimmen, und zwar so, dass man das Natronsalz hineintröpfelt, bis keine violette Färbung mehr wahrgenommen wird. Eine Untersuchung von F. Mohr lehrte jedoch bald, dass die Methode unbrauchbar war und dass, wenn die Reaction beendet scheint, schon ein Ueberschuss des Reactivs in der Flüssigkeit sich befindet, welcher sich nicht gut durch eine Restanalyse bestimmen lässt, da er durch die anwesende freie Säure bei dem unvermeidlichen späteren Erwärmen zersetzt würde.

Nachdem Mohr von einer directen Titrirung mit unterschwefligsaurem Natron auf diese Weise abgesehen hatte, versuchten H. Kremer und Landolt die von Scherer vorgeschlagene Methode zu verbessern und die anomale Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons dadurch zu verhindern, dass sie durch Zusatz von essigsaurem Natron zu der salzsauren Oxydlösung die schädliche Salzsäure sättigten und freie Essigsäure in der Flüssigkeit entstehen liessen, welche auf das überschüssige unterschwefligsaure Natron keinen zersetzenden Einfluss ausübt. Nachdem die Reduction des Eisenoxyds zu Stande gekommen ist, wird nach Kremer und Landolt der Ueberschuss an Hyposulfit durch Messung mit Jodlösung gefunden.

Die von Kremer und Landolt befolgte Methode führt also, ebenso wie das von Mohr später vorgeschlagene Verfahren (Reduction des Eisensalzes mittelst überschüssigen Jodkaliums und Messung des

abgeschiedenen Jods) durch einen Umweg zum Ziel; und es blieb bisher nach den Bemühungen der genannten Chemiker die eigentliche directe Bestimmung des Eisenoxyds mittelst unterschwefligsauren Natrons eine offene Frage.

Ein glücklicher Zufall führte mich zu der Entdeckung eines Mittels, wodurch die directe Bestimmung des Eisenoxyds, ohne vorherige Reduction (wie bei der Bestimmung mit Chamäleon) in einer Operation ausgeführt werden kann, und sogar mit einer Genauigkeit, welche, wie ich glaube, für die meisten Zwecke Nichts zu wünschen übrig lässt.

Bevor ich zur Beschreibung meiner Methode übergehe, erlaube ich mir Einiges über die Reaction von unterschwefligsaurem Natron auf Eisenoxydlösung bei Gegenwart von freier Salzsäure vorauszuschicken.

Unterschwefligsaures Natron wird von freien starken Mineralsäuren, selbst in verdünnten Lösungen, bald zersetzt und das Resultat ist dasselbe, gleichgültig ob man die Säure zu dem Natronsalz oder das Natronsalz zur Säure giesst. Ganz anders verhält sich aber die Sache, wenn man zu einer nicht zu starken Eisenoxydlösung Salzsäure in nicht zu grosser Menge giesst und dann allmählich unterschwefligsaures Natron zufügt mit der Vorsicht, dass letzteres nicht vorwalte.

Unter diesem Umstande wird in der Kälte keine schweflige Säure entwickelt und kein Schwefel präcipitirt, und die freigewordene Unterschwefligsäure wird durch Aufnahme von Sauerstoff in Tetrathionsäure verwandelt.

$$2\,(NaO, S_2O_2) + Fe_2Cl_3 + x\,ClH = 2\,(NaCl) + 2\,FeCl + S_4O_5, HO + (x-1)\,ClH.$$

Man überzeugt sich leicht durch Zufügung von Chlorbaryum bei einer in obengenannter Weise reducirten Eisenchloridlösung, dass keine Spur von Schwefelsäure entstanden ist.

Kocht man die Flüssigkeit, die noch keinen Ueberschuss an Natronhyposulfit enthält, so wird zwar die freie Tetrathionsäure zersetzt und man kann dann durch Chlorbaryum die Gegenwart von Schwefelsäure nachweisen, aber die Menge des Niederschlages ist gering, und steht, nach meiner Erfahrung, in keiner Weise im Verhältniss zu der Menge des totalen Quantums an Tetrathionsäure.

Ich habe mich überzeugt, dass selbst bei vorsichtigem Erwärmen keine zuverlässigen Bestimmungen von Eisenoxyd durch Titriren mit unterschwefligsaurem Natron und Rhodankalium als Indicator zu erreichen waren; die Resultate fallen aber doch besser aus, als man er-

warten sollte. Ich bekam durchgehends Werthe, welche um 2 bis 6 Proc. zu hoch waren.

Auf folgende Weise wird nun den Mängeln dieser principiell sehr schönen Methode in einem Male abgeholfen und eine sehr schnelle und genaue Bestimmung des Eisenoxyds in saurer Lösung erreicht.

Man fügt zu der Eisenoxydlösung, welche ziemlich viel freie Salzsäure enthalten darf (siehe die Belege) ein paar Tropfen einer mittelmässig starken Kupferoxydsalzlösung und dann soviel Rhodankalium, dass die Flüssigkeit dunkelroth gefärbt ist. (Ich nehme 2—5 CC. einer einprocentigen Lösung.) Jetzt lässt man aus der Bürette unterschwefligsaures Natron zufliessen. Man bemerkt sogleich, dass die bekannte vorübergehende violette Färbung, welche beim Zusammenbringen von reinen Eisenoxydlösungen und unterschwefligsaurem Natron wahrgenommen wird, ausbleibt, und dass die rothe Lösung unter dem Zufliessen von Natronsalz regelmässig verblasst. Sehr stark nimmt man diese Erscheinung local wahr, wo die Titrirflüssigkeit die Oxydlösung trifft. Anfangs kann man (unter Umrühren der Flüssigkeit) das Natronsalz in einem Strahle zufliessen lassen, aber später ist es nothwendig, dass man behutsam sei und nach dem Zugiessen von einzelnen Tropfen jedesmal einige Secunden warte. Es versteht sich, dass man durch Uebung zu beurtheilen lernt, wie weit man ungefähr vom Ende der Operation entfernt ist. Zuletzt wird die Flüssigkeit wasserhell, vorausgesetzt, dass man (was auch nicht nöthig) nicht zu viel Kupfersalz zugesetzt habe. Ohne Gefahr kann die Flüssigkeit lauwarm gemacht werden (etwa 40° C.), wodurch die Reaction, vorzüglich zuletzt, schneller von Statten geht. Jedenfalls bedarf man, selbst wenn man die Flüssigkeit nicht erwärmt, nur einige Minuten zu einer Analyse.

Das Kupferoxydsalz vermittelt also die rasche Reduction des Eisenoxyds und man kann sich die Sache so vorstellen, als ob es durch das unterschwefligsaure Natron zuerst reducirt wird, aber sogleich darauf dem Eisenoxyd Sauerstoff entzieht. Dieselbe Menge Kupferoxyd wird, nach dieser Vorstellungsweise, bis in's Unendliche reducirt und oxydirt und spielt gleichsam die Rolle einer Contactsubstanz.

Wie wenig Kupfersalz schon hinreicht, kann daraus abgenommen werden, dass ich von $^1/_4$ Mgrm. krystallisirtem Kupfervitriol schon einen sehr merkbaren Effect gesehen habe. Ich will im Vorübergehen bemerken, dass auch andere Substanzen, wie z. B. Salpetersäure, eine analoge Wirkung zeigen, jedoch störend auf den richtigen Vorgang einwirken.

Ist die Lösung entfärbt, d. h. ist alles Eisenoxyd reducirt, so wird jetzt das Kupferoxyd bleibend zu Oxydul reducirt*), und wenn die Menge desselben nicht zu gering ist, entsteht nach einiger Zeit eine weissliche Trübung von Kupferrhodanür.

Aus Obigem ist ersichtlich, dass ich keinen Anstand daran nehme, das Rhodankalium als Indicator zu benutzen, wenngleich F. Mohr im zweiten Bande dieser Zeitschrift, p. 244, dagegen seine Stimme erhoben hat. In der That kann ich der Meinung von Mohr hinsichtlich der Unbrauchbarkeit des Rhodankaliums nicht beistimmen; und ich muss sogar bekennen, dass ich die vorübergehende Röthung beim Zusammentreffen von Rhodankalium und Eisenoxydulsalzen nicht habe wahrnehmen können, wiewohl ich auf dieselbe Weise wie Mohr und ganz behutsam experimentirte.

Es mag nicht unnütz sein hervorzuheben, dass man sich hinsichtlich der Concentration der Eisenflüssigkeit und der Menge freier Säure zwischen sehr weiten Grenzen bewegen kann, ohne dass die Genauigkeit der Methode dadurch beeinträchtigt wird. Eine ungebührlich grosse Menge freier Salzsäure schadet, kann aber ohne einige Schwierigkeit vermieden werden.

Was die Genauigkeit der Methode anlangt, so können die Belege, welche ich unten mittheile, den Maassstab dafür angeben; ich überlasse es jedoch jedem Analytiker, sie selbst zu prüfen.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass die Bestimmung des Eisenoxyds auf oben beschriebene Weise nicht beeinträchtigt wird durch die Anwesenheit von Alkalisalzen, Strontian-, Kalk-, Magnesia-, Manganoxydul- und Thonerdesalzen. Kobalt- und Nickelsalze sind, wenn sie nicht in zu grosser Menge zugegen sind und nicht durch ihre Farbe störend einwirken, ohne Einfluss. Ebenso ist es mit den Kupferoxydsalzen. Sie werden, wie gesagt, erst reducirt, wenn das Eisenoxyd ganz und gar in Oxydul übergegangen ist. Bei einer geringen Menge ist die Farbe nicht sehr hindernd; bei grösserer Quantität schwächt die

---

*) Wie der Vorgang bei der Reduction der Kupferoxydsalze durch unterschwefligsaures Natron eigentlich ist, habe ich nicht bestimmt angegeben gefunden. Nach meiner Erfahrung entsteht auch dabei Tetrathionsäure, und wenn man mit vielen Chemikern jedenfalls die Bildung eines unterschwefligsauren Doppelsalzes von Kupferoxydul und Natron annimmt, so kann vermuthlich die Reaction so formulirt werden:

$$4\,(NaO, S_2O_2) + 2\,(CuO, SO_3) = NaO, S_4O_5 + 2\,(NaO, SO_3) + \begin{cases} Cu_2O, S_2O_2 \\ NaO, S_2O_2. \end{cases}$$

blaue Farbe selbstverständlich die Schärfe der Endreaction; doch kann dieser Einfluss einigermaassen durch vorheriges Verdünnen der Lösung beseitigt werden.

Belege.

Bereitung der Maassflüssigkeit.

Die Lösung des unterschwefligsauren Natrons ($^1/_{10}$ Normal) war aus ganz reinem Salze bereitet (24,8 Grm. auf 1 Liter) und nach vorläufiger Titrestellung mit grossen Mengen $^1/_{10}$ Jodsolution (aus 2mal sublimirtem Jod bereitet) zur richtigen Concentration gebracht.

Erste Versuchsreihe.

24,1 Grm. Eisenoxydammoniakalaun wurden in 500 CC. Wasser gelöst unter Zufügung von ein paar CC. starker Salzsäure. Jedes CC. dieser Flüssigkeit musste mit 1 CC. der Hyposulfitlösung übereinstimmen. Ich fand:

Eisensolution.		NaO,S_2O_2.
10 CC.	=	10,0 CC.
40 »	=	40,0 »
20 »	=	19,9 »
100 »	=	100,5 »
25 »	=	24,95 »
25 »	=	25,0 »

Zweite Versuchsreihe.

5,6168 Grm. Claviersaitendraht wurden in Salzsäure unter Zufügung von KO,ClO_5 gelöst, die Flüssigkeit zur Zersetzung des überschüssigen Chlorats mit ClH gekocht und auf 2 Liter gebracht. In der Voraussetzung, dass das Eisen 99,7 Proc. Fe enthielt, mussten 2 CC. der Eisenflüssigkeit mit 1 CC. NaO,S_2O_2 übereinstimmen. Ich fand:

Eisenlösung.		NaO,S_2O_2.
20 CC.	=	10,0 CC.
40 »	=	20,05 »
60 »	=	29,95 »
100 »	=	50,10 »
200 »	=	100,05 »

Dritte Versuchsreihe.

Um ganz vorurtheilsfrei zu sein, machte ich auch einige Versuche mit verschiedenen Mengen Eisen und Eisensalzen, deren Gehalt an Oxyd oder Metall erst nach der Beendigung der Proben berechnet wurde.

A. 3,576 Grm. Eisenoxydammoniakalaun wurden in Wasser unter Zufügung von etwas Salzsäure gelöst und auf 300 CC. gebracht.

Hiervon forderten:					Fe_2O_3 gefunden:	Fe_2O_3 berechnet:
Nr. 1	100 CC.	24,6	CC.	NaO,S_2O_2	0,1965	0,1978
2	100 »	24,8	»	»	0,1984	0,1978
3	100 »	24,8	»	»	0,1984	0,1978
					0,5932	0,5934.

B. 4,0200 Grm. Eisenoxydammoniakalaun wurden wie oben behandelt und auf 300 CC. gebracht.

Hiervon erforderten:					Fe_2O_3 gefunden:	Fe_2O_3 berechnet:
Nr. 1	100 CC.	27,7	CC.	NaO,S_2O_2	0,2216	0,2224
2	100 »	27,8	»	»	0,2224	0,2224
3	100 »	27,7	»	»	0,2216	0,2224
					0,6656	0,6672.

C. 2,6055 Eisenoxydammoniakalaun wurde wie oben behandelt und auf 250 CC. gebracht.

Hiervon erforderten:					Fe_2O_3 gefunden:	Fe_2O_3 berechnet:
Nr. 1	100 CC.	21,45	CC.	NaO,S_2O_2	0,1716	0,1730
2	100 »	21,6	»	»	0,1728	0,1730
3	50 »	10,7	»	»	0,0856	0,0865
					0,4300	0,4325.

D. 0,4980 Grm. Claviersaitendraht wurden in ClH und KO,ClO_5 gelöst und nach dem Kochen mit überschüssiger Salzsäure auf 300 CC. gebracht.

Hiervon erforderten:					Fe gefunden:	Fe berechn. à 99,7 Proc.
Nr. 1	100 CC.	29,8	CC.	NaO,S_2O_2	0,1669	0,1655
2	100 »	29,6	»	»	0,1658	0,1655
3	100 »	29,6	»	»	0,1658	0,1655
					0,4985	0,4965.

Einfluss von Verdünnung.

25 CC.	$^1/_{10}$ Normal	Fe_2Cl_3 Lösung	forderten	25 CC.	$^1/_{10}$ Normal NaO, S_2O_2
25 »	»	mit 50 CC. Wasser	»	25,05	» »
10 »	»	mit 100 CC. »	»	10,00	» »

(Für diese Versuche wurden ein paar Minuten mehr Zeit verwendet als gewöhnlich.)

Um zu erfahren ob auch eine mehr concentrirte Lösung keine Schwierigkeit darbiete, wurden folgende Versuche gemacht:

A. 0,1953 Grm. Claviersaitendraht wurden in ClH und KO, ClO_5 gelöst; die Lösung wurde stark mit ClH angesäuert und gekocht, bis kein Cl mehr zu bemerken war. Das Volum der ganzen Flüssigkeit wurde mit Wasser auf 20 CC. gebracht und jetzt NaO, S_2O_2 zugefügt. Es wurden 34,9 der Titrirflüssigkeit gebraucht.

Also Fe berechnet: Fe gefunden:
0,1946. 0,1954.

B. 3,3680 Grm. schwefelsaures Eisenoxydulammoniak wurden in wenig Wasser und Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit durch KO, ClO_5 oxydirt, durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure das noch freie zersetzt und jetzt noch soviel Wasser zugefügt, dass das Volum etwa 150 CC. betrug. Verbraucht wurden 85,7 CC. NaO, S_2O_2.

Also

Fe berechnet: Fe gefunden:
0,4811. 0,4799.

Einfluss von freier Salzsäure.

25 CC. $^1/_{10}$ Normal Fe_2Cl_3 und 1 CC. rauchende Salzsäure erforderten 25,0 CC. NaO, S_2O_2

25	»	+	2	CC.	rauchender	ClH	»	25,0	»	»
25	»	+	3	»	»	»	»	25,0	»	»
25	»	+	4	»	»	»	»	25,2	»	»
25	»	+	5	»	»	»	»	25,0	»	»
25	»	+	6	»	»	»	»	25,1	»	»
25	»	+	8	»	»	»	»	26,1	»	»
25	»	+	10	»	»	»	»	26,2	»	»
25	»	+	15	»	»	»	»	26,5	»	»

Delft, 5. Juni 1867.

Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung organischer Verbindungen.

Von

Alexander Mitscherlich. *)

(Hierzu Tafel II.)

Bei der Untersuchung einer Reihe neuer, besonders gasförmiger organischer Körper empfand ich lebhaft die Mängel, mit welchen die bisher bekannten Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung organischer Substanzen behaftet sind, und es gelang mir neue derartige Methoden aufzufinden, durch die es einerseits möglich ist die Elemente organischer Verbindungen mit Einschluss des Sauerstoffs direct zu bestimmen, und die auf der anderen Seite eine schnellere Ausführung bei grösserer Genauigkeit zulassen.

Es sind diess im Wesentlichen zwei Methoden, von denen die eine zur Bestimmung von Sauerstoff und Wasserstoff, die andere zur Bestimmung von Kohlenstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Stickstoff dient.

I. Methode zur Bestimmung des Sauerstoffs und des Wasserstoffs.

Die zu beschreibende Methode zur quantitativen Bestimmung des Sauerstoffs und Wasserstoffs in organischen Verbindungen beruht darauf, dass letztere durch Chlor bei der Rothgluth in der Weise zersetzt werden, dass der Sauerstoff sich mit dem in ihnen enthaltenen oder hinzugebrachten Kohlenstoff verbindet, während der Wasserstoff sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoff vereinigt. Durch Wägung des letzteren wird der Wasserstoffgehalt, und aus der entstandenen Kohlensäure und dem Kohlenoxyd, welche ihrem Gewichte nach bestimmt werden, wird der Sauerstoffgehalt der organischen Körper direct und genau ermittelt. Durch viele Versuche und durch 319 vollständige Analysen habe ich diese Methode in einer Weise vervollkommnet, dass sie einerseits allen Ansprüchen in bei weitem höherem Grade genügt,

*) Vom Verfasser mitgetheilt.

als die bisher bekannten Methoden zur Bestimmung des Wasserstoffs, andererseits als das einzige allgemein anwendbare und dabei sehr genaue Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffs betrachtet werden muss.

Die Apparate, die zu diesen Untersuchungen benutzt wurden, sind durch die Zeichnungen Fig. 1 derart verdeutlicht, dass ich mich auf eine kurze Erläuterung dieser Figuren beschränken kann.

A. Ein Apparat zur Erzeugung eines continuirlichen Chlorstroms. *)

Ein grosser Trichter 1, Fig. 1, von der in der Zeichnung angedeuteten Form ist durch einen Kautschukpfropfen in den mit Braunstein gefüllten Kolben 2 von sehr dickem Glase, welcher einen anderthalb bis zweimal so grossen Inhalt als der Trichter hat, luftdicht eingefügt. Aus dem Kolben führt ein durch den Pfropfen hindurch gehendes Glasrohr, durch welches das im Kolben entwickelte Gas entweichen kann; dieses Rohr ist durch einen Hahn 3 zu verschliessen. In der oberen Oeffnung vom Trichter 1 ist durch ein Stück dicken Gummischlauchs, welches als Pfropfen dient, ein Rohr von der gezeichneten Form mit zwei Kugeln befestigt, das beinahe zur Hälfte mit einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron oder von Zinnchlorür gefüllt ist. 5 ist ein Wasserbad, in dem der Kolben 2 steht, und 6 ein Rohr mit zwei Kugeln von der gezeichneten Form, die zum Theil mit Wasser gefüllt sind. Letzterer Apparat ist mit dem Rohr 3 und einem Chlorcalciumrohr 7 durch Gummiröhren, auf deren Güte hier, wie in allen Theilen der Apparate, besonders geachtet werden muss, luftdicht verbunden.

Diesen Chlorentwicklungsapparat benutzt man in folgender Weise: Nachdem der Hahn 3 verschlossen und das Rohr 4 entfernt ist, wird etwas gewöhnliche Salzsäure in den Trichter 1 gegossen; wenn die Flüssigkeit nach einiger Zeit nicht sinkt, also der Apparat schliesst, wird Trichter 1 zu drei Vierteln mit Salzsäure gefüllt und mit dem Rohr 4, welches die angegebene Lösung enthält, verschlossen; hierauf wird der Hahn 3 etwas geöffnet, bis ungefähr ein Drittel der Salzsäure in den Kolben getreten ist; dann wird derselbe wieder geschlossen, und das Wasserbad wird erwärmt. Sobald die Chlorentwicklung

*) Die Firma Warmbrunn und Quielitz in Berlin, Rosenthalerstr. 40 will es übernehmen, genau nach meinen Angaben die Apparate, die zu diesen Analysen gebraucht werden, anfertigen zu lassen.

beginnt, wird der Hahn von Neuem geöffnet und das Gas aus dem Chlorcalciumrohr 7 in einen beliebigen Apparat geleitet, in welchem das Chlor absorbirt wird, z. B. in Apparate, wie die mit *F* bezeichneten, bestehend aus einem Rohr 32 und einer Woulff'schen Flasche 31, welche eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür in zwei Theilen Wasser und einem Theile Alkohol enthält, oder die mit Eisenstücken und mit einer Flüssigkeit, bestehend aus einem Theil Salzsäure, einem Theil Alkohol und zwei Theilen einer concentrirten Eisenvitriollösung gefüllt ist. Mit dieser Flasche steht in Verbindung ein nach meinem Vater benannter Kaliapparat 32, in dem sich dieselben Flüssigkeiten befinden. Es sind diess die Apparate und Lösungen, die in später zu beschreibender Weise bei der Analyse selbst benutzt werden, die aber, wenn man nach längerem Gebrauche nicht mehr vollständiges Zutrauen zu ihrem Absorptionsvermögen hat, hier noch zweckmässig verwendet werden können.

Da sich bald eine genügende Menge Chlor bildet, so muss das Erwärmen des Kolbens nach kurzer Zeit unterbrochen werden. Ist die Luft aus dem Kolben verdrängt, so dass nur in langen Zwischenräumen Glasblasen im Rohr 32 entstehen, so ist das Chlor für die Analyse genügend rein, und der Apparat zum Gebrauch für dieselbe geeignet. Die Entwicklung von vollständig reinem Chlorgas lässt sich bei Anwendung des gewöhnlichen Braunsteins nicht erzielen, weil eine Spur einer fremden Gasart, die jedoch für unsern Prozess ohne jeden Einfluss ist, und wahrscheinlich aus Stickstoff besteht, zugleich mit dem Chlor entweicht. Die Stärke des Chlorstroms kann durch Hahn 3 geregelt werden. Lässt die Entwicklung nach, so wird das Wasserbad wieder erwärmt. Soll der Apparat nicht mehr benutzt werden, so entfernt man vermittelst eines Hebers das Wasser aus dem Wasserbade 5 und giesst in dasselbe vorsichtig kaltes Wasser, wodurch die Chlorentwicklung bald unterbrochen wird; ist diese überhaupt schon schwach, so ist nur nöthig mit dem Erwärmen aufzuhören. Durch erneutes Heizen des Wasserbades erhält man jederzeit einen Chlorstrom. Ist die Salzsäure verbraucht, so entfernt man die im Kolben befindliche Lösung durch das Rohr 3, giesst neue Salzsäure in den Trichter 1 und verfährt weiter, wie eben angegeben.

B. Apparate, welche zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanzen dienen.

Diese Apparate sind verschieden, je nach den Eigenschaften der zu analysirenden organischen Körper.

B' besteht aus zwei Röhren von der gezeichneten Form, nämlich aus der Röhre 8, die auf der einen Seite etwas ausgezogen ist, und an der andern nahe ihrem Ende bei 8 so verengt ist, dass si vermittelst eines passenden Gummischlauches, der auch hier als Pfropfen dient, und den man durch etwas Fett schlüpfrig gemacht hat, leicht luftdicht in das Porzellanrohr *C* eingepasst werden kann, und ausserdem noch aus einer zweiten Röhre 9 von ganz dünnem Glase, die gerade in das Porzellanrohr *C* hineinpasst. Diese letztere nimmt in dem Porzellanrohr ungefähr den durch die Zahlen 9 und 27 bezeichneten Raum ein, und ist von beiden Seiten ein klein wenig verengt, so dass eine hineingeschüttete Substanz nicht leicht herausfallen kann. Bei Anwendung einer grösseren Menge eines Körpers oder einer sich stark aufblähenden Substanz wählt man zweckmässig ein noch etwas längeres Rohr.

B'' besteht aus zwei gabelförmigen Röhren von der gezeichneten Form; die eine davon wird durch ein Gummirohr bei 10 mit dem Chlorcalciumrohr 7 in Verbindung gesetzt; die andere, die bei 17 etwas ausgezogen ist, damit man wie bei 8 einen guten Verschluss bewirken kann, hat eine Kugel 15 und ist bei 18 und 19 verengt. Beide Röhren sind bei 12 und 14, sowie bei 11 und 13 durch Gummiröhren verbunden; diese Verbindungen können leicht durch Quetschhähne verschlossen werden. Zweckmässiger, aber bedeutend kostspieliger ist es, wenn bei 12, 13 und 18 an Stelle dieser ganz kleine Glashähne eingeschmolzen sind.

B''' besteht aus einem gabelförmigen Rohr, welches bei 20 zu demselben Zweck, wie die vorher beschriebenen Röhren (bei 8 und 17) verengt ist, und welches bei 21 mit dem Chlorcalciumrohr 7 und bei 22 mit einem pipettenartigen Gefäss 23, das in einem Cylinder 26 steht, durch den Hahn 24 und den Gummischlauch 25 in Verbindung ist. Das pipettenartige Gefäss ist zweckmässig, wie die Zeichnung bei 23 angibt, mit zwei Marken versehen, welche ein gemessenes Volumen bezeichnen.

C. Apparate zum Erhitzen der Körper mit Chlor bei Gegenwart von Kohle.

C ist ein Porzellanrohr von ungefähr 600 Mm. Länge und 9 Mm. innerem Durchmesser, das bei Gebrauch von Apparat *B'* zwischen den in der Figur mit 27 und 28 bezeichneten Stellen und bei Benutzung von Apparat *B''* oder *B'''* fast ganz mit vorher stark geglühten Holzkohlenstückchen angefüllt ist. Am Ende des Porzellanrohres bei 29

ist, damit leicht ein Gummirohr befestigt werden kann, ein Glasrohr von der unter *B'* 8 beschriebenen Form durch ein als Pfropfen dienendes Gummirohr luftdicht eingepasst. Zur Vorbereitung für die Untersuchung erhitzt man nach dem Einpassen des Rohres 8 die Röhre *C* von der Stelle 9 bis 28 durch einen Brenner von der gezeichneten Form bis zur Rothgluth, indem man von der Seite, wo 9 liegt, beginnt.

Es ist diess der Brenner, den ich zu dem von mir beschriebenen Bade für die gefahrlose Erhitzung von zugeschmolzenen Glasröhren *) gegenwärtig anwende, und der sich von dem in der genannten Abhandlung beschriebenen dadurch unterscheidet, dass er, statt mit einem gemeinsamen Drahtnetze versehen zu sein, aus einzelnen Bunsen'schen Brennern besteht. Statt seiner kann man jeden beliebigen Brenner, der zu den gewöhnlichen Verbrennungsanalysen gebraucht wird, anwenden, am besten einen solchen, der das Porzellanrohr möglichst wenig durch Strahlung erwärmt und somit erlaubt, dass sich das Rohr ganz in der Nähe der rothglühenden Stelle noch kalt anfühlt, wie diess bei dem gezeichneten Brenner der Fall ist.

Ein langsamer Strom von Chlor wird durch das Porzellanrohr während des Erwärmens desselben hindurch geleitet, bis die Absorptionsapparate für das Chlor, die hierbei ebenso wie bei der anfänglichen Chlorentwicklung benutzt werden, zeigen, dass nur reines oder richtiger fast reines Chlor aus dem Porzellanrohr entweicht.

D. Apparat zur Aufnahme der durch Abkühlung condensirbaren Körper.

Dieser Apparat besteht in einer etwas grösseren, vollständig trockenen Kugel *D*, die auf der einen Seite mit *C*, auf der andern mit *E* in Verbindung steht, und in der die Gasarten etwas verweilen müssen, so dass sich die in denselben befindlichen, durch Abkühlung condensirbaren Körper darin absetzen. Statt einer solchen Kugel kann man auch einen leeren Kaliapparat zweckmässig anwenden.

E. Apparat zur Absorption von Chlorwasserstoff.

Derselbe besteht aus einem Mitscherlich'schen Kaliapparat, der, damit er mehr Lösung aufnehmen kann, und damit die Gasarten länger in ihm verweilen, von mir, wie die Zeichnung andeutet, so ab-

---

*) Journ. f. prakt. Chemie LXXXIII. p. 483; diese Zeitschr., Jahrgang I, pag. 54.

geändert ist, dass die Kugeln viel grösser, aber platt zusammengedrückt sind, und dass das Rohr bei 30 etwas verlängert ist. Er wiegt ungefähr 24 Grm. und fasst bei der für den Gebrauch nothwendigen Füllung ungefähr 40 CC. Lösung. In diesem Apparate befindet sich eine ganz concentrirte Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, die warm hineingebracht ist, so dass sich im Apparate selbst Krystalle abscheiden. Diese ganz gesättigte Lösung nimmt nur sehr geringe Mengen von Chlor, die für die Bestimmung des Wasserstoffs vernachlässigt werden können, auf, während alle Chlorwasserstoffsäure, wenn die Operation nicht zu schnell erfolgt, von ihr absorbirt wird. Die Verlängerung 30 ist zur Erzielung einer guten Absorption sehr zweckmässig; auch empfiehlt es sich den Apparat mit der Lösung so zu füllen, dass beim Schiefstellen desselben die letzte Kugel nur sehr wenig oder gar keine Lösung enthält, damit die sich etwa bildenden Salzsäuredämpfe in derselben verdichtet werden können. In den Figuren sind diese sogenannten Kaliapparate, um sie deutlich zu veranschaulichen, senkrecht stehend gezeichnet, bei der Operation müssen dieselben aber stets etwas schief, d. h. den oberen Theil mehr zurück, gestellt werden, indem man die ein- und ausführenden Röhren auf Klötzchen, die etwas niedriger wie die Apparate selbst sind, ruhen lässt.

Beabsichtigt man nur eine Sauerstoffbestimmung, so fallen die beiden Apparate *D* und *E* fort.

F. Apparate zur Aufnahme des Chlors und einiger Zersetzungsproducte.

Diese bestehen in einer Woulff'schen Flasche 31 von ungefähr 200 CC. Inhalt und in einem gewöhnlichen Mitscherlich'schen Kaliapparat 32, die beide mit den früher angegebenen Flüssigkeiten gefüllt sind. Zu der Flasche gehören zwei durch Kautschukpfropfen luftdicht eingepasste Röhren; die erste, welche das Gas hineinführt, ist oben mit einer Kugel versehen, damit man leicht beobachten kann, ob die Flüssigkeit zurückgetrieben wird, und ob demgemäss entsprechende Vorkehrungen getroffen werden müssen. Die zweite Röhre ragt nur soweit in die Flasche hinein, als sie vom Pfropfen umgeben ist.

G. Apparate zur Aufnahme von Kohlensäure und Kohlenoxyd.

33 ist ein gewöhnlicher Mitscherlich'scher Kaliapparat, der zur Absorption der Kohlensäure mit Kalilösung gefüllt ist; 34, 35 und 36 sind Apparate wie E. Diese Gefässe sind, soweit es ihr Ge-

brauch gestattet, mit einer concentrirten Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure gefüllt. Letztere verschafft man sich, indem man eine gesättigte Kupferchloridlösung mit Kupferstückchen bei einem Ueberschuss von Salzsäure in einer gut verschlossenen Flasche längere Zeit in Berührung lässt. In einem solchen Gefässe kann man die Kupferchlorürlösung stets vorräthig halten; und selbst die gebrauchte Lösung, die man nach dem Auskochen derselben hineingethan, ist nach kurzer Zeit von Neuem verwendbar. Enthält diese soviel Salzsäure, dass Chlorwasserstoff an der Luft entweicht, ein Umstand, der für die Absorption sehr günstig ist, so setzt man zu der im letzten Apparate befindlichen Lösung vorher ein wenig Kali hinzu, damit die während der Operation freiwerdende Chlorwasserstoffsäure wieder aufgenommen wird.

H. Vorrichtungen zur Aufhebung des Drucks der Flüssigkeiten in den Apparaten.

H' ist ein einfacher an einem Gummischlauche befindlicher Hahn, durch den man während der Operation von Zeit zu Zeit nach Bedürfniss Luft mit dem Munde herausaugt.

H'' besteht aus einem grossen pipettenartigen Gefäss von ungefähr 500 CC. Inhalt mit langem Rohr, das auf der einen Seite in einem mit Wasser gefüllten Gefässe steht, und auf der andern mit Hahn *H'* in Verbindung ist. Man befestigt dieses Gefäss durch eine Klemme, saugt mit dem Munde dasselbe voll Wasser und bringt es dann mit 36 in Verbindung. Durch Oeffnen des Hahnes *H'* verdünnt man die Luft in den Apparaten.

Nachdem die angeführten Vorbereitungen getroffen sind, kann man zur Analyse selbst übergehen. — Die Operation ist verschieden je nach der Natur der zu untersuchenden Substanzen; und es sind in dieser Beziehung drei Fälle zu unterscheiden, je nachdem die Körper bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig oder bei 150° vollständig flüchtig sind, oder endlich bei noch höherer Temperatur in Dampfform verwandelt oder zersetzt werden.

Ich werde zuerst die Behandlungsweise der zuletzt genannten Körper beschreiben, und dann die Veränderungen in der Methode anführen, die für die Untersuchung derjenigen Körper, welche in der angegebenen Weise in ihren Eigenschaften von den genannten abweichen, nothwendig sind.

Analyse der nur bei hoher Temperatur flüchtigen oder zersetzbaren Körper.

Das einen Theil des Apparates *B'* bildende Rohr 9 bis 27 wird gewogen, dann je nach der gewünschten Genauigkeit der Analyse mit 0,2 bis 1 Grm. darin vertheilter Substanz gefüllt, wieder gewogen und in das Porzellanrohr *C*, das natürlich abgekühlt sein muss, vorsichtig hineingebracht, so dass es in *C* ungefähr zwischen 9 und 27 zu liegen kommt. Mit Hülfe des Rohres 8 wird, nachdem überall ein luftdichter Verschluss herbeigeführt ist, ein langsamer Chlorstrom durch das Porzellanrohr geleitet, und letzteres wird von nahe 27 bis 28 in der vorher angeführten Weise so bis zum schwachen Glühen erhitzt, dass die Stelle bei 27 noch vollständig kalt anzufühlen ist. Die entweichenden Gasarten werden in die schon vorher benutzten Apparate, die zur Absorption des Chlors dienen, geleitet. Sobald Gase nicht in grösserer Menge, als beim reinen Chlorstrom, unabsorbirt hindurch gehen, untersucht man sorgfältig, ob nicht Spuren von Wasser sich im Rohr 29 abgesetzt haben; ist diess der Fall gewesen, so muss das Rohr vor Beginn des Prozesses vollständig getrocknet werden. Während der Erwärmung des Porzellanrohres werden die Apparate *E* und *G* gewogen, und zwar so, dass man entweder die drei Kupferchlorürapparate gleichzeitig, oder die beiden ersteren zusammen wägt; dann werden alle Apparate mit einander in Verbindung gebracht und mit Stickstoff, den man durch Verbrennen von Phosphor in einer mit Luft gefüllten Glocke darstellt und durch einen mit Kalilösung gefüllten Kaliapparat reinigt, so gefüllt, dass die Kupferchlorürlösung so kurze Zeit als möglich mit der atmosphärischen Luft in Berührung bleibt. Darauf wird *D* mit *C* durch eine Gummiröhre, die man durch einen Quetschhahn verschliesst, verbunden; dann untersucht man mit Hülfe der Vorrichtung *H*, indem man die Luft in den Apparaten verdünnt, ob vollkommener Verschluss vorhanden ist; sollte diess nicht der Fall gewesen sein, was bei guten Gummiröhren nie vorkommt, so müssen die Apparate von Neuem mit Stickstoff gefüllt werden. Nach dieser Prüfung öffnet man den Hahn 3 und überzeugt sich durch Anwendung von Ammoniak davon, dass keine Spuren von Chlor aus den Apparaten entweichen, umhüllt darauf die betreffenden Theile der Apparate bei 8 und 29 mit einem Gypsbrei und fängt bei schwachem Chlorstrom langsam an, das Porzellanrohr über 27 hinaus zu erhitzen. Die Stellen 27 und 9 desselben, bis zu denen die Röhren von *B'* reichen, sind mit Zeichen versehen.

Die in B' 9 — 27 hineingebrachten Substanzen werden bei der Erwärmung durch Einwirkung des Chlors zersetzt; nur Kohle bleibt zurück, während der Wasserstoff in Verbindung mit Chlor und der Sauerstoff in Verbindung mit Kohle entweicht. Enthält die Substanz nicht genug Kohlenstoff, so dient die in das Porzellanrohr gebrachte Kohle dazu, allen Sauerstoff an Kohlenstoff zu binden. Ist man mit dem Erhitzen des Porzellanrohres allmählich bis 9 vorgegangen, und zeigen sich nur soviel Blasen im Apparat 32, wie beim Anfang der Operation entstanden, so ist der Process beendet.

Wenn Substanzen durch die hohe Temperatur leicht zurückgetrieben werden, wie z. B. Benzoësäure und Stearinsäure, so ist es, um zu vermeiden, dass ein Theil derselben unverbrannt bei 8 zurückbleibt, nöthig, durch einen einfachen Bunsen'schen Brenner bei 9 das Porzellanrohr bis zum Glühen zu erwärmen. — Bei solchen Körpern und bei Flüssigkeiten ist es ausserdem sehr zweckmässig, der Substanz geglühte und dadurch vom Wasser befreite Bimssteinstückchen schnell beizumengen, welche dieselben entweder gleich oder nach dem Schmelzen aufsaugen.

Während der Operation kann eine Unterbrechung, auch bei durchaus fehlerlosem Verfahren, durch Aufblähen der Substanz im Glasrohr und Heraustreten derselben in das Porzellanrohr bei 27 bedingt werden. Diese Störung wird an einer Unterbrechung des Chlorstroms bei gleichzeitiger Entwickelung von Gasblasen bei E sofort erkannt und ist dadurch zu beseitigen, dass man die zuletzt erhitzte Stelle etwas abkühlen lässt, oder dadurch, dass man die Luft in den Apparaten mehr verdünnt. Bei 28 findet eine Verstopfung im Allgemeinen nur dann statt, wenn sich viel fester Chlorkohlenstoff bei dem Process bildet; eine solche ist zu erkennen durch das Aufhören der Gasblasen in E und das Zurücktreten des Chlors bei 6; diese Störung ist durch vorsichtiges Erhitzen bei 28 zu beseitigen.

Nach Beendigung der Zersetzung und nach dem Austreiben der Producte derselben aus dem Porzellanrohr verschliesst man wieder durch einen Quetschhahn das Gummirohr bei 29, zieht es vorsichtig vom Rohr bei D fort, bringt dasselbe unmittelbar mit dem Kaliapparat, der sich an der den Stickstoff enthaltenden Glocke befindet, in Verbindung und lässt dann einen langsamen Strom von Stickstoff durch die Röhren so lange gehen, bis man überzeugt ist, dass dieselben ganz damit gefüllt sind. Diese Röhren nimmt man dann auseinander, bewegt sie ein wenig, damit Luft in die Apparate tritt, und wägt sie

wieder. Vier Siebentel von dem Gewicht des Kohlenoxyds und acht Elftel von dem der Kohlensäure bestehen aus Sauerstoff.

Ist man berechtigt zu glauben, dass etwas Kohlenoxyd oder Kohlensäure unabsorbirt durch die Apparate in die Pipette *H''* gelangt ist, so befestigt man an dem unteren Ende derselben einen Gummischlauch mit einem Hahn, bringt sie mit dem oberen Ende zuerst in den mit Wasser gefüllten Cylinder 26, Fig. 1, und lässt die in derselben befindliche Gasart noch einmal durch die Kali- und Kupferchlorürapparate gehen.

Der Zweck der besprochenen Apparate und der Lösungen ist wohl einleuchtend; zu bemerken ist jedoch, dass der Alkohol, der sich bei der Zinn- oder Eisenlösung befindet, deswegen hinzugesetzt ist, weil er eine eigenthümliche Gasart, wahrscheinlich Dämpfe von flüssigem Chlorkohlenstoff, die sich bei dem Process bilden und sich auf dem Kali als Flüssigkeit absetzen, so absorbirt, dass sie nicht mehr nachtheilig wirken können.

Sehr vereinfacht würde die besprochene Methode werden, wenn man zur Zerlegung der organischen Substanzen Chlorverbindungen statt des Chlorstromes anwenden könnte. Versuche, die zu diesem Zweck mit Chlorkohlenstoff, Quecksilberchlorid u. a. m. angestellt sind, zeigten zwar, dass durch dieselben eine ähnliche Zerlegung wie durch Chlor vor sich ging, aber auch dass letztere meist nicht vollständig war, und dass ausserdem andere Gasarten hierbei entstanden, die von den Absorptionsapparaten aufgenommen wurden. Wie diese Versuche angestellt sind, ist bei der Erfolglosigkeit derselben wohl überflüssig anzugeben.

Es würde für diese Untersuchung von grosser Wichtigkeit sein, wenn man an Stelle der genannten Apparate, die mit Kupferchlorür gefüllt sind, einen einzigen Apparat mit wenig Flüssigkeit anwenden könnte, in welchem eine vollständige Absorption des Kohlenoxydgases erfolgte. Um eine derartige Lösung aufzufinden, wurden von mir viele Versuche angestellt; keine Lösung zeigte sich indess vortheilhafter, als die benutzte Flüssigkeit.

Andere Versuche, welche zum Zweck hatten, die Entwicklung entweder von Kohlenoxyd oder von Kohlensäure bei der Operation zu vermeiden, waren ebenfalls erfolglos; ebenso wenig gelang es Kohlenoxyd in einer für die Analyse zweckmässigen Weise in Kohlensäure überzuführen.

Die letztgenannten Versuche wurden so angestellt, dass die Gasarten, nachdem die Kohlensäure absorbirt war, durch ein schwach roth

glühendes, mit Kupferoxyd gefülltes Rohr, und nachher durch einen Kaliapparat geleitet wurden. Eine in dieser Weise hervorgebrachte Oxydation des Kohlenoxyds ist indess für die Zwecke der Analyse nicht zu brauchen, da geringe Mengen von Kohlenstoffverbindungen mit dem Kohlenoxyd entweichen, die durch das Kupferoxyd ebenfalls in Kohlensäure umgewandelt werden, so dass dadurch ein falsches Resultat hervorgebracht wird.

Versuche, Kohlenoxyd durch eine concentrirte Lösung von Natriumpalladiumchlorür bei Reduction des Metalles in Kohlensäure zu verwandeln, führten bei zwekmässiger Einrichtung der Apparate, wie die später angegebene Analyse zeigt, zum Ziel, sind aber, da die Umwandlung nur an der Oberfläche der Flüssigkeit und darum sehr langsam geschieht, nur in Ausnahmefällen für die Analyse zu benutzen. Andere Lösungen oder feste Körper, die schneller eine derartige Umwandlung bewirken und sonst gut anwendbar sind, habe ich nicht ermitteln können.

Für eine Anzahl Stickstoffverbindungen, wie Cinchonin, Chinin u. a. m., in denen viel Kohlenstoff auf wenig Stickstoff enthalten ist, ist die Absorption der Kohlensäure durch Kali nicht ausführbar, weil zugleich vom Kali ein Körper aufgenommen wird, den ich durch kein Absorptionsmittel, weder durch Alkohol, noch durch Glycerin, noch durch die verschiedensten Säuren und Salze, habe vorher entfernen können.

Nach vielen Versuchen ist es mir endlich gelungen, durch eine Mischung einer concentrirten Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit kalt-gefällter Thonerde, die Kohlensäure ohne das besprochene Gas hinreichend zu absorbiren. Diese Mischung wird in drei gewöhnliche Kaliapparate gebracht, die zusammen gewogen werden können. Die ganze Operation wird langsam ausgeführt, damit die Absorption möglichst vollständig vor sich geht. Die hierbei durch Bildung von kohlensaurem Bleioxyd freigewordene Essigsäure wird an Thonerde gebunden, und wirkt in Folge dessen nicht mehr nachtheilig auf die weitere Absorption der Kohlensäure ein.

Nach einer Analyse solcher stickstoffhaltigen Körper müssen die Lösungen der Apparate *F*, die zur Absorption des Chlors gedient haben und sonst für eine grössere Reihe von Analysen gebraucht werden können, erneuert werden, weil von denselben geringe Mengen der besprochenen Gasart absorbirt werden, die allmählich wieder daraus entweichen.

Analyse der unter 150° flüchtigen Körper.

Bei Körpern, die unter 150° sich vollständig verflüchtigen oder durch Chlor zersetzt werden, wendet man statt der Röhre *B'* Röhren von der Form *B''* an, von denen die mit der Kugel versehene gewogen wird. Nachdem die Substanz von 13 aus in die Kugel gebracht und das Rohr fast bis zur Kugel von Spuren der Substanz gereinigt ist, wird dasselbe wieder gewogen und in *C*, wie früher angegeben, luftdicht eingefügt; dann wird 11 mit 13, 12 mit 14 und 10 mit dem Chlorcalciumrohr 7 durch Gummiröhren in Verbindung gesetzt und bei 12 und 14 wird durch einen Quetschhahn der Verschluss bewirkt. Die Verengungen bei 18 und 19 haben den Zweck ein Verdampfen der Substanz vor der Analyse zu verhindern; man muss deshalb dafür sorgen, dass der zu untersuchende Körper nicht bis 18 gelangt. Ist derselbe sehr leicht flüchtig, so thut man besser, das Glasrohr mit dem Gummirohr und dem Quetschhahn bei 13 zu wägen. Am besten sind aber für solche Substanzen die Glashähne bei 13 und 18 anzuwenden, deren Gebrauch sich von selbst ergibt; die Verengungen des Rohres können dann fortbleiben.

Der Hahn bei 3 wird, sobald die nöthigen Vorrichtungen getroffen sind, etwas geöffnet; der Quetschhahn bei 12 wird entfernt und das Porzellanrohr anfangs an den Stellen von 9 bis 28 und später von 9 bis 27 bis zur Rothgluth erhitzt, um Spuren von Feuchtigkeit oder von organischen Substanzen zu entfernen. Sind auch die anderen Vorbereitungen zur Untersuchung soweit gediehen, dass die eigentliche Analyse beginnen kann, so wird das Rohr durch einen Quetschhahn bei 12 geschlossen und bei 11 geöffnet. Wenn nothwendig, wird die Kugel bei 15 zur Verflüchtigung der Substanz allmählich erwärmt. Gegen Ende des Processes entstehen leicht bei einzelnen Körpern Explosionen. Damit einem hierdurch möglicher Weise bedingten Fehler vorgebeugt werde, muss das Rohr zwischen den Zahlen 13 und 15 ziemlich lang sein.

Analyse gasförmiger Körper.

Bei gasförmigen Körpern wird Rohr B''' bei 20 luftdicht in *C* eingefügt und bei 21 mit Chlorcalciumrohr 7 in Verbindung gesetzt; es wird dann ein wenig Chlor hindurch geleitet, so dass B''' mit Chlor gefüllt ist; darauf wird das Rohr bei 22 mit dem Glasgefäss 23 in Verbindung gebracht. In diesem Gefäss, das in dem mit Wasser oder, wenn nöthig mit Quecksilber gefüllten Cylinder 26 steht, befindet sich die zu untersuchende Gasart. Den Punkt, bis zu welchem letztere dasselbe anfüllt, bezeichnet man bei gleicher Wasserhöhe mit einer

Marke und bestimmt nach der Analyse mit Berücksichtigung von Thermometer und Barometer und unter Berechnung des Feuchtigkeitsgehaltes das Volumen der Gasart. Zweckmässiger arbeitet man mit stets bis zu der Marke 23 gefülltem Gefässe und lässt auch die Gasart stets bis zu der andern Marke 23 ausströmen, so dass ein für allemal das Volumen des Gases gemessen ist. Je nach der Menge des zu analysirenden Gases wählt man grössere oder kleinere derartige Gefässe.

Wenn die Operation vollständig, wie früher angegeben, vorbereitet ist und ein langsamer Chlorstrom durch 20 und 21 hindurch geht, wird bei gehöriger Verdünnung der Gasart in den Apparaten der Hahn 24 sehr wenig geöffnet, so dass stets Chlor in bedeutendem Ueberschuss zugleich mit der zu analysirenden Gasart in das glühende Porzellanrohr einströmt; sobald das Wasser in dem pipettenartigen Gefäss bis zu der zweiten Marke gelangt ist, verschliesst man den Hahn 24, lässt kurze Zeit Chlor durch das Porzellanrohr hindurchgehen und verfährt weiter, wie oben angegeben.

Analyse der unorganischen Körper.

Auch auf die meisten unorganischen Körper lässt sich die beschriebene Methode der Bestimmung des Wasserstoffs und Sauerstoffs anwenden. Bei nicht flüchtigen Substanzen, die sehr schwer ihren Sauerstoff abgeben, wie z. B. bei schwefelsauren Salzen, ist es nothwendig, dass dieselben zu diesem Zweck mit geglühter Kohle innig gemengt in das Rohr *B'* 9 gebracht werden. Das übrige Verfahren hierbei unterscheidet sich in keiner Weise von den eben besprochenen Methoden.

Ich habe auf diese Weise mit Apparat *B'* neben vielen anderen folgende Körper analysirt: Naphtalin, Rohrzucker, Weinsäure, Traubensäure, Benzoësäure, Citronensäure, Harnstoff, Benzamid, Nicotin, Coffeïn, Cinchonin, neutrales schwefelsaures Cinchonin, weinsaures Ammoniak, schwefelsaures Ammoniak, phosphorsaures Ammoniak, saures phosphorsaures Ammoniak, äpfelsaures Bleioxyd, milchsauren Kalk, Brechweinstein, saures schwefelsaures Kali, schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak, schwefelsaures Nickeloxydul-Ammoniak, schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak, schwefelsaures Kupferoxyd-Kali, schwefelsaures Chromoxyd-Kali, zweifach chromsaures Kali, salpetersaures Bleioxyd und phosphorsaures Natron.

Mit Apparat *B''* sind untersucht worden: Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und Benzin.

Ausserdem habe ich mit Apparat *B'''* Luft, Leuchtgas, ölbildendes Gas, Grubengas, und einige neue Gasarten der Analyse unterworfen.

Diese Analysen haben ergeben, dass die beschriebene Methode mit Ausnahme der später angeführten Substanzen bei allen organischen und den meisten unorganischen Körpern anwendbar ist. Die Resultate der angegebenen Analysen stimmten mit den bekannten Thatsachen über die Zusammensetzung der untersuchten Körper überein.

Nicht anwendbar ist die Methode zur Bestimmung des Sauerstoffs bei denjenigen anorganischen Substanzen, die sich gar nicht, oder nur sehr langsam durch Einwirkung von Chlor und Kohle zerlegen, wie Thonerde, Chromoxyd, phosphorsaure Salze u. dergl. mehr. Die Methode zur Bestimmung des Wasserstoffs in organischen, sowie in unorganischen Körpern ist bei Schwefelverbindungen und bei solchen Körpern, die sich in der Hinsicht ähnlich wie letztere verhalten, wie z. B. Selenverbindungen u. s. w., mit Fehlerquellen verbunden, weil hier flüchtige Chlorverbindungen entstehen, die durch das salpetersaure Bleioxyd grossen Theils aufgenommen werden. — Wie bei derartigen Körpern der Wasserstoff bestimmt wird, ist weiter hinten angegeben.

Um die Genauigkeit der Methoden zu zeigen, führe ich folgende Analysen an, die gerade in der letzten Zeit ausgeführt worden sind.

a. Analyse vermittelst Absorption der Kohlensäure durch Kali und Umwandlung des Kohlenoxyds durch Natriumpalladiumchlorür in Kohlensäure. (Nicht gut anwendbare Methode.)

Angewandt: 0,399 Grm. äpfelsaures Bleioxyd.

	Gefunden:		Berechnet:
Kohlensäure	0,155	Grm.	—
Kohlensäure aus Kohlenoxyd	0,055	»	—
Sauerstoff	33,3	Proc.	32,6 Proc.

b. Analyse bei Absorption der Kohlensäure durch essigsaures Bleioxyd und Thonerde und des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür.

Angewandt: 0,289 Grm. Cinchonin.

	Gefunden:		Berechnet:
Kohlensäure	0,007	Grm.	—
Kohlenoxyd der beiden ersten Apparate	0,016	»	—
Kohlenoxyd des letzten Apparates	0,002	»	—
Chlorwasserstoff	0,813	»	—
Sauerstoff	5,32	Proc.	5,20 Proc.
Wasserstoff	7,71	»	7,79 »

Angewandt 0,196 Grm. schwefelsaures Cinchonin.

	Gefunden:	Berechnet:
Kohlensäure	0,021 Grm.	—
Kohlenoxyd der beiden ersten Apparate	0,032 »	—
Kohlenoxyd des letzten Apparates	0,006 »	—
Chlorwasserstoff ist mit Chlorschwefel verunreinigt. Wasserstoff ist weiter hinten bestimmt.		
Sauerstoff	18,87 Proc.	18,76 Proc.

Analysen bei Absorption der Kohlensäure durch Kali und des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür.

Angewandt: 1,038 Grm. benzoëschwefelsaurer Baryt.

	Gefunden:	Berechnet:
Kohlensäure	0,340 Grm.	—
Kohlenoxyd der beiden ersten Apparate	0,095 »	—
Kohlenoxyd des letzten Apparates	0,004 »	—
Sauerstoff	29,27 Proc.	29,14 Proc.

Angewandt: 0,890 Grm. Harnstoff.

	Gefunden:	Berechnet:
Kohlensäure	0,306 Grm.	—
Kohlenoxyd der beiden ersten Apparate	0,020 »	—
Kohlenoxyd des letzten Apparates	0,003 »	—
Chlorwasserstoff	2,184 »	—
Sauerstoff	26,48 Proc.	26,66 Proc.
Wasserstoff	6,72 »	6,66 »

Angewandt: 0,537 Grm. Rohrzucker.

	Gefunden:	Berechnet:
Kohlensäure	0,349 Grm.	—
Kohlenoxyd	0,041 »	—
Chlorwasserstoff	1,278 »	—
Sauerstoff	51,62 Proc.	51,47 Proc.
Wasserstoff	6,51 »	6,43 »

Die Fehler bei Anwendung der beiden letzten, guten Methoden liegen für die Sauerstoffbestimmung in den Wägungen und betragen bei den angewandten sehr geringen Mengen doch immer weniger als 0,25 Proc.; bei der Wasserstoffbestimmung betragen sie weniger als

0,09 Proc. Bei Anwendung von mehr Substanz lässt sich noch eine grössere Genauigkeit erzielen. Die Fehler bei Anwendung der bisher bekannten Methoden zur organischen Elementar-Analyse schätzt man bei der Bestimmung des Wasserstoffs ungefähr bis auf 0,2 Proc. Die grossen Vortheile, welche die directe Bestimmung des Sauerstoffs und die geschilderte ausserordentlich genaue Bestimmung des Wasserstoffs gewähren, sind somit einleuchtend.

II. Bestimmung von Kohlenstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Stickstoff.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs nach den bisher gebräuchlichen Methoden enthält in der Anwendung des Kupferoxyds oder der andern Körper, die zur Verbrennungsanalyse dienen, erhebliche Fehlerquellen, so dass im Allgemeinen die Fehler bei guten derartigen Bestimmungen zwischen zwei- bis drei Zehntel-Procent betragen. Ausserdem sind die Vorbereitungen dazu verhältnissmässig sehr zeitraubend. Die Methode der Analyse, die ich hier beschreiben werde, lässt in den meisten Fällen eine fünfmal grössere Genauigkeit zu, ist ohne viele Vorbereitungen und in verhältnissmässig kurzer Zeit mit der grössten Sicherheit auszuführen.

Die Bestimmungen von Chlor, Brom, Jod und Schwefel werden bei der neuen Methode zugleich mit der Bestimmung des Kohlenstoffs und des Stickstoffs durch eine einzige Analyse gemacht; dieselben sind frei von den grossen Fehlerquellen, die die Anwendung von Kalkerde u. s. w. mit sich bringt und geben ausserdem eine verhältnissmässig grosse Genauigkeit.

Die Bestimmung des Stickstoffs wird mit geringer Mühe und der grössten Genauigkeit zugleich mit der der genannten Körper ausgeführt.

Diese analytischen Methoden beruhen einfach darauf, dass man die zu untersuchenden Substanzen in einem Wasserstoffstrome verflüchtigt, den Wasserstoff mit den darin enthaltenen verflüchtigten Körpern in einem besondern Apparate in reinem Sauerstoff verbrennt, das gebildete Wasser durch Schwefelsäure entfernt und die andern Producte der Verbrennung mit Ausnahme des Stickstoffs, den man durch das Volumen bestimmt, in gewogenen Apparaten, jedes für sich, auffängt.

Apparate und Vorbereitung zur Analyse.

Die Apparate, die ich zu diesen Analysen anwende, kann man sich sehr leicht mit Hülfe der hinten angefügten Zeichnungen Fig. 2

und 3, veranschaulichen. Der Apparat Fig. 2 besteht aus zwei Röhren, der Hauptröhre *A*, aus sehr gut gekühltem, nicht leicht schmelzbarem Glase, die einen innern Durchmesser von 12 Mm. hat, und deren Länge von *c* bis *d* 200 Mm., von *d* bis *e* 130 Mm., von *e* bis *f* 250 Mm., von *f* bis *g* 50 Mm., von *g* bis *h* 30 Mm., von *h* bis *i* ebenfalls 30 Mm. und von *i* bis *j* 100 Mm. beträgt, und ausserdem aus dem Rohr *B*, das einen beliebigen Durchmesser haben kann, in *A*, wie die Zeichnung angibt, eingeschmolzen ist und mit einem Sauerstoff haltenden Gasometer, an dem sich eine Vorrichtung zur Reinigung dieses Gases von Kohlensäure befindet, in Verbindung steht. Ob letztere Gasart vollständig durch diese Vorrichtung, an der man auch die Mengen der entweichenden Gasart erkennen muss, auch bei schnellerem Sauerstoffstrome entfernt wird, ist vor dem Beginn der Analyse zu untersuchen. *)

Zur Bestimmung des Schwefels hat das Rohr *A* eine etwas andere Form, wie Fig. 3 anzeigt. Die Entfernung von *c'* bis *k* ist dieselbe wie in Fig. 2 von *c* bis *d*; von *k* bis *l* beträgt sie 50 Mm., von *l* bis *m* und von *m* bis *n* 110 Mm., von *n* bis *o* 250 Mm. und von *o* bis *p* 110 Mm. Alle diese Längenangaben sollen nur dazu dienen, ein Bild des Apparates zu geben; die Entfernungen können nach Bedürfniss geändert werden; auch können bei Chlor- und Brombestimmungen die Biegungen bei *g* und *h* fortfallen.

Behufs der Vorbereitung zur Analyse wird der betreffende Apparat vollständig gereinigt und ausgetrocknet; reine concentrirte Schwefelsäure wird dann bei der Chlor-, Brom- und Schwefelbestimmung durch die Oeffnung bei *j* Fig. 2 oder bei *p* Fig. 3 eingezogen, bis das Rohr zwischen *e* und *f* Fig. 2 oder zwischen *n o* Fig. 3 zur Hälfte damit gefüllt ist; bei der Jodbestimmung bringt man eine gleiche Menge Schwefelsäure durch eine Pipette mit langem Rohre von *c* Fig 2 aus so hinein, dass das Rohr *c d* nicht benetzt wird; ist trotzdem eine Benetzung erfolgt, so wischt man das Rohr mit Papier, welches mit Wasser angefeuchtet worden, aus und trocknet es wieder mit Filtrirpapier.

---

*) Dieser Apparat eignet sich sehr gut zu zwei Vorlesungsversuchen, erstens zur Darstellung des Wassers aus seinen Elementen und zweitens zur Verbrennung der atmosphärischen Luft in Wasserstoff unter Wasserbildung. Die Anwendung des Apparates hierbei ergibt sich aus der nachfolgenden Beschreibung der Methode der Analysen.

Bei der Schwefelbestimmung bringt man vor dem Hineinsaugen der Schwefelsäure in den Raum bei *l* des Apparates Fig. 3. zuerst etwas Chlorcalcium und dann eine geringe Menge von schwefligsaurer Kalkerde vermittelst eines theilweise damit angefüllten Rohres so hinein, dass die Wandungen des Rohres *c' k* rein bleiben; nöthigenfalls muss man dieselben sorgfältig von daran befindlichen Spuren dieser Substanzen reinigen.

In die Oeffnung *c* Fig. 2 oder *c'* Fig. 3 passt ein Rohr *t q r s* Fig 2 von dünnem Glase knapp hinein, das bei *q* und *r* Verengungen hat. Es ist auf der einen Seite *s* in eine Spitze ausgezogen, deren äusserer Durchmesser ungefähr 3 Mm. und deren Oeffnung ungefähr $^1/_2$ Mm. beträgt. Bei *r* ist es etwas verengt, damit bequem die Verbindung mit *c* oder *c'* in der früher angegebenen Weise durch ein Gummirohr hergestellt werden kann, und bei *q* ist eine Verengung um ein Zurücktreten der Substanz über *q* hinaus zu verhindern. Die Entfernung von *q* bis *r* beträgt ungefähr 40 Mm. von *q* bis *s* ungefähr 110 Mm.

Durch viele Versuche habe ich die angegebene Einrichtung der Apparate als die dem Zweck am meisten entsprechende gefunden. Es wird bei dieser in dem später beschriebenen Process das Zuschmelzen der Glasröhre *t r q s* bei *s*, die Entstehung der Töne der chemischen Harmonika, die sehr nachtheilig bei der Operation sind, und dergleichen Uebelstände mehr vermieden.

Zur Bestimmung von Kohlenstoff, Chlor und Brom wird ein Mitscherlich'scher Kaliapparat *z'* Fig. 3 mit den oben beschriebenen Abänderungen an *j* Fig. 2 durch ein Gummirohr befestigt; dieser Apparat, welcher, worauf ich hier wieder aufmerksam mache, nicht wie die Figur andeutet, bei der Operation senkrecht, sondern stets schräg gestellt werden muss, ist mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd gefüllt und wird zusammen mit dem darauf folgenden Rohr *u w* und mit dem Gummischlauch, der beide Apparate verbindet, gewogen. Das Rohr ist von *u* bis *v* Fig. 2 oder 3 mit gefälltem Quecksilberoxyd in möglichst zusammengeballten Massen, und von *v* bis *w* mit Chlorcalcium gefüllt. Mit diesem Rohr ist ein mit Kalilösung gefüllter Mitscherlich'scher Apparat, wie ihn die Zeichnung Fig. 3 *x* oder Fig 2 *x* darstellt, verbunden; an demselben befindet sich ein kleines Rohr, das auf der dem Kaliapparat zugewendeten Seite Stückchen von Bimsstein, die mit Kalilauge getränkt und darauf getrocknet sind, enthält, während es auf der andern Seite

mit Chlorcalcium gefüllt ist. Die beiden letzten Apparate werden zusammen mit dem sie verbindenden Gummirohr gewogen.

Zur Bestimmung des Jods wendet man statt des mit salpetersaurem Bleioxyd gefüllten Apparates ein Rohr *yz* Fig. 2 von gezeichneter Form an; bei *y* passt in dasselbe die Spitze *j* bis nahe an *i* hinein und wird durch ein kleines Gummirohr, das hier wieder als Pfropfen dient, luftdicht eingepresst.

Zur Bestimmung des Schwefels bringt man statt des salpetersauren Bleioxyds in den betreffenden Apparat Fig. 3 *z'* eine erwärmte Lösung von ganz concentrirtem zweifach chromsaurem Kali, aus welcher sich beim Erkalten Krystalle abscheiden.

Analyse der gar nicht oder schwer flüchtigen Körper.

Das Rohr *trqs* wird gewogen, mit der zu analysirenden Substanz von *s* bis *q* gefüllt, in seinen übrigen Theilen gereinigt, abermals gewogen und durch einen Gummischlauch mit einem Wasserstoffapparat, der einen continuirlichen Strom mit hinreichendem Druck gibt, mit *A* in Verbindung gebracht. Vermittelst eines Stückes dicken Gummischlauches wird das Rohr bei *r* in *c* oder *c'* luftdicht eingefügt, nachdem man ersteres durch etwas Fett schlüpfrig gemacht hat. Man öffnet darauf den Hahn des den Sauerstoff enthaltenden Gasometers, untersucht, ob die Apparate luftdicht sind, indem man den Hahn verschliesst und den Stand der Flüssigkeit im Kalirohr beobachtet, lässt, nachdem man sich von dem guten Verschluss überzeugt hat, einen langsamen Strom von Sauerstoff durch die Apparate, nimmt darauf das Rohr *trqs* heraus, lässt langsam Wasserstoff aus *s* entweichen, zündet denselben an, schiebt das Rohr *trqs* schnell in *c* hinein und stellt daselbst wieder einen luftdichten Verschluss her. Es wird jetzt die Wasserstoffflamme, sobald genügend Sauerstoff vorhanden ist, ruhig in dem Apparat fortbrennen. Man regulirt den Wasserstoff- und den Sauerstoffstrom so, dass nicht zu schnell Sauerstoffblasen aus den letzten Apparaten entweichen. Man erhitzt dann ganz allmählich, indem *A* oder *A'* mit einem einfachen Brenner erwärmt wird, die Substanz im Rohr *trqs* von *s* anfangend bis *q*; weicht dieselbe hierbei stark zurück, so muss man zugleich das Rohr zwischen den Stellen *q* und *r* möglichst nahe bei *q* erhitzen. Zweckmässig ist es, bei so zurückweichenden oder bei flüssigen Substanzen Bimssteinstücke, wie diess bei der andern Analyse besprochen, in das Rohr hineinzubringen, welche die Substanz aufsaugen.

Das Erhitzen muss ausserordentlich vorsichtig bewerkstelligt wer-

den, da die Flamme bei *s* durchaus keinen Russ absetzen darf. Entweicht durch einen Zufall zuviel brennbares Gas aus *s*, so muss man durch einen stärkeren Strom von Sauerstoff den Kohlenstoff vollständig verbrennen. Die Anwendung eines zu starken Sauerstoffstroms hat den Nachtheil, dass dabei leicht die Gasarten nicht so schnell von den Absorptionsgefässen aufgenommen werden können.

Andere Kaliapparate, z. B. der Liebig'sche oder Geissler'sche, sind, wenn sie nicht dem angewendeten vollkommen analog sind, für diese Analyse nicht geeignet, weil die Flüssigkeit in denselben einen zu verschiedenen Druck ausübt und dadurch ein ruhiges Brennen der Flamme unmöglich macht. Die von mir getroffene Abänderung des von meinem Vater construirten Kaliapparates war einerseits nothwendig, um eine grössere Menge Flüssigkeit anwenden zu können, und andrerseits, um die Gasarten mit der Flüssigkeit länger in Berührung zu lassen, so dass ohne Gefahr ein stärkerer Gasstrom durch dieselben geleitet werden kann.

Ist durch irgend einen Zufall die Wasserstoffflamme erloschen, so verschliesst man augenblicklich den Hahn des Wasserstoffapparates, lässt den Sauerstoff noch kurze Zeit langsam hindurchströmen, damit alle Verbrennungsproducte aus dem vorderen Theil des Apparates verdrängt werden, und verfährt dann wieder wie beim Beginn der Operation. Vor Beendigung derselben muss man das äussere Rohr von *q* bis *s* beinahe bis zum Glühen erwärmen, damit die darin befindliche Substanz vollständig zerlegt wird. Bei Substanzen, die sich sehr schwer zersetzen, ist es vortheilhaft, wenn man beim Ende der Operation das Rohr *trqs* umdreht, so dass die oberen Theile desselben, die vorher nicht so stark erhitzt wurden, ebenfalls bis nahe der Rothgluth erwärmt werden können.

Nach beendigter Verbrennung der Substanz unterbricht man den Wasserstoffstrom und lässt den Sauerstoff langsamer hindurchströmen, so dass die letzten Verbrennungsproducte durch die Absorptionsapparate geführt werden. Hat sich Kohlenstoff in dem Rohr *trqs* abgeschieden, so wird dasselbe, nachdem man es, um das condensirte Wasser zu entfernen, ein wenig erwärmt und Luft hindurch gezogen hat, gewogen, dann von Neuem bei hindurchströmendem Wasserstoff bis zur Rothgluth erhitzt und darauf abermals gewogen. Ist die Operation gut ausgeführt worden, so differiren die beiden Wägungen nicht. Sind dagegen bei ungenügender Erhitzung noch sehr geringe Mengen unzersetzt geblieben, so kann man durch weitere Berechnung noch ein verhältnissmässig gutes Resultat der Analyse erhalten. Der Rückstand im Rohr

trqs ist, wenn die angewendete Substanz nicht Aschenbestandtheile enthält, reiner Kohlenstoff und ist auch als solcher in Rechnung zu bringen. Bei vollständig flüchtigen Substanzen hat man, wenn der zu analysirende Körper nicht vollständig verbrannt ist, nur den Rückstand wieder zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

Durch die Verbrennung entstehen je nach der Natur der angewendeten Substanzen folgende Producte: Wasser, Kohlensäure, Chlorwasserstoff, Brom, Jod, schweflige Säure und Schwefelsäure, ausserdem noch geringe Mengen Bromwasserstoff und Jodwasserstoff. Das entstehende Wasser wird stets durch die zwischen *e* und *f* Fig. 2 oder *n* und *o* Fig. 3 befindliche Schwefelsäure aufgenommen, so dass nur trockne Gasarten entweichen. Diese Schwefelsäure absorbirt mehr oder weniger grosse Mengen von den über dieselbe geleiteten Gasarten; um letztere auszutreiben, wird nach Beendigung der Operation bei einem schwachen Strome von Sauerstoff das Rohr *ef* Fig. 2 oder *no* Fig. 3 durch eine Gasflamme erwärmt, so dass die freigewordenen Gasarten sogleich durch den Sauerstoffstrom weiter geführt werden. Die Temperatur der Röhre darf hierbei nicht zu sehr gesteigert werden, weil sonst durch das Entweichen von Schwefelsäuredämpfen Fehler entstehen würden. Man vermeidet diess, wenn man das die Schwefelsäure enthaltende Rohr stets nur soweit erhitzt, dass ein von Wasser benetztes Stück Filtrirpapier, das man an die verschiedenen Stellen des Rohres bringt, eben zu zischen anfängt. Hat man Schwefelsäure einige Zeit bei dieser Temperatur erhalten, so befinden sich in derselben keine Gasarten oder nur unwägbare Spuren derselben absorbirt.

Die Bestimmung von Kohlenstoff, Chlor und Brom ist beendet, sobald die betreffenden Apparate gewogen sind. Die Gewichtszunahme der Apparate für das Chlor ist als Chlorwasserstoff und beim Brom als Brom in Rechnung zu bringen. Nur sehr geringe Mengen von Bromwasserstoff bilden sich, die bei dem hohen Aequivalentgewicht des Broms ausser Acht zu lassen sind. Die Gewichtszunahme des Apparates mit Kali rührt von Kohlensäure her; wenn ein Rückstand im Rohr *trqs* geblieben war, so ist dieser, wie angeführt, Kohlenstoff.

Bei der Bestimmung des Jods muss man, nachdem man die Schwefelsäure erhitzt hat, in einem continuirlichen schwachen Strom von Sauerstoff das Jod, das sich zwischen *d* und *e* Fig. 2 abgesetzt hat und hier von dem in die Schwefelsäure geflossenen Wasser grossentheils befreit worden ist, sehr langsam so verflüchtigen, dass es sich in dem zwischen *g* und *h* Fig. 2 belegenen Theil des Rohres *A* wie-

der absetzt. Eine schnelle Operation muss durchaus hierbei vermieden werden, weil einerseits durch dieselbe Wasser, das sich noch zwischen den Jodkrystallen befindet, nach der Stelle *gh* hinübergetrieben wird, und weil andererseits bei zu schnellem Verflüchtigen des Jods grössere Mengen von flüssigem Jod, das auf der Schwefelsäure sich absetzt und in geringen Mengen auf derselben schwimmt und leicht weiter verflüchtigt wird, in der Schwefelsäure untersinken, aus der sich das Jod nur durch langwieriges vorsichtiges Erhitzen entfernen lässt. Hierbei muss man dann noch besonders darauf achten, dass keine Schwefelsäure verdampft. Befindet sich das Jod zwischen *g* und *h*, so sieht man leicht, ob sich zwischen den Jodkrystallen oder in deren Nähe Wasser abgesetzt hat. Ist diess der Fall, so verschliesst man die Apparate und lässt sie, nachdem die zur Bestimmung der Kohlensäure dienenden Röhren entfernt sind, einen Tag lang stehen. Nach Verlauf dieser Zeit ist das Wasser, wenn es nicht allzu reichlich vorhanden war, von der Schwefelsäure aufgenommen. Das trockne Jod wird durch einen starken Sauerstoffstrom und durch schwaches Erwärmen in den Apparat *xy* geleitet. Die Gewichtszunahme der Apparate zur Bestimmung des Jods kann ohne Fehler als von Jod herrührend angenommen werden; da sich nur geringe Mengen von Jodwasserstoff bilden, und da das Aequivalent dieser Verbindung nur sehr wenig höher ist wie das des Jods.

Bei der Bestimmung des Schwefels verursacht die durch die Verbrennung bedingte, wenn auch geringe Bildung von Schwefelsäure Weitläufigkeiten. Man bringt, um die Schwefelsäure in schweflige Säure überzuführen, in den Raum bei *l* Fig. 3 schwefligsaure Kalkerde und Chlorcalcium hinein, und zwar so, dass zuerst die schwefligsaure Kalkerde in Berührung mit dem durch die Verbrennung entstandenen Wasser kommt. Die gebildete Schwefelsäure zerlegt die schwefligsaure Kalkerde in der Art, dass auf ein Atom Schwefelsäure ein Atom schweflige Säure entsteht. Diejenige Menge von schwefliger Säure, die von dem durch die Verbrennung entstandenen Wasser absorbirt worden und schwer ohne Fehler nur durch starkes Erhitzen aus der schwefligsauren Kalkerde zu entfernen ist, wird durch die concentrirte Chlorcalciumlösung, die man nach der Operation bei einem schwachen Sauerstoffstrom ganz vorsichtig erwärmt, damit nicht Spuren derselben in den Theil des Rohres *n o* gelangen, vollständig in Freiheit gesetzt.

Zu der Stickstoffbestimmung, die im Wesentlichen die angegebenen Methoden in keiner Weise verändert, stellt man sich vor

Allem möglichst reinen Sauerstoff dar, den man sich aus reinem chlorsauren Kali in der Art verschafft, dass der Sauerstoff erst nach längerer Entwickelung in einen Gasbehälter geleitet wird, der mit einer concentrirten Kochsalzlösung gefüllt ist. Es enthält der Sauerstoff noch eine Gasart, die von Kali aufgenommen wird, man muss ihn deshalb vor seinem Gebrauch, wie den gewöhnlich benutzten, durch Reinigungsapparate gehen lassen.

Die Gasarten, die aus dem letzten der zusammengestellten Apparate bei x, Fig. 2 und Fig. 3 entweichen, bestehen nur aus Sauerstoff und Stickstoff und gehen durch ein Rohr α, Fig. 2, das Phosphor enthält. Der Sauerstoff wird vom Phosphor aufgenommen, und der Stickstoff geht zur Bestimmung des Volumens desselben in ein mit einer Theilung versehenes Rohr β, das in dem Cylinder γ steht und mit Wasser gefüllt ist. Das Phosphorrohr besteht aus zwei Glasröhren, von denen, wie die Zeichnung in Fig. 2 angibt, die eine eng anschliessend in der andern liegt, wobei wieder ein die innere Röhre umschliessendes Gummirohr als Pfropfen dient. Der Phosphor liegt in dieser zwischen den Stellen δ und ε, etwas entfernt von dem genannten Gummirohr, damit dasselbe nicht durch die bei der Verbrennung des Phosphors entstehende höhere Temperatur leidet. Zwei Röhren sind nothwendig, weil durch die entstehende Phosphorsäure das Glas bei der hohen Temperatur stark angegriffen wird und deshalb leicht während der Analyse springt. Geschieht diess in einem einfachen Rohr, so würde dadurch die Bestimmung des Stickstoffs vereitelt sein; bei Anwendung von zwei Röhren kann die innere, ohne dass dadurch eine Störung der Analyse bedingt wird, zerspringen. Letztere Röhre muss, wie die Zeichnung es angibt, viel länger sein, wie die äussere, damit die in dem Rohr entstandenen Säuren des Phosphors nicht durch die leicht ein wenig zurücktretenden Gasarten in die vorhergehenden Apparate gelangen können.

Bei der Bestimmung des Stickstoffs müssen die Apparate zur Bestimmung der anderen Körper mit Sauerstoff gefüllt werden; dann bringt man das durch einen Quetschhahn verschlossene Phosphorrohr, in welchem nach vollständig bewirkter Absorption des Sauerstoffs der darin befindlichen Luft nur noch Stickstoff enthalten ist, und an dem sich das getheilte, mit Wasser gefüllte Rohr befindet, mit den andern Apparaten in Verbindung, öffnet den Quetschhahn nach schwachem Erwärmen des Phosphors, hebt das graduirte Rohr β durch eine Klemme soweit in die Höhe, dass der Flüssigkeitsdruck in den Apparaten beinahe aufgehoben wird, nimmt dann das Rohr $trqs$, während man

den Sauerstoffstrom verstärkt, heraus, zündet den Wasserstoff an und verfährt weiter, wie früher besprochen, nur mit dem Unterschied, dass man das Rohr β stets nach Bedürfniss höher stellt. Man muss besonders vorsichtig und langsam beim Herausnehmen des Rohrs $trqs$ verfahren, damit in das Rohr A oder A' nicht Luft eintritt.

Nach Beendigung der Verbrennung lässt man längere Zeit Sauerstoff durch die Apparate gehen, damit der Stickstoff vollständig nach den Röhren α und β geleitet wird, verschliesst dann durch den Quetschhahn wieder das Phosphorrohr bei η, wägt die Apparate und bestimmt nach längerer Zeit das Volumen des hinzugekommenen Stickstoffs unter Berücksichtigung der Temperatur und des Atmosphärendrucks.

Analyse der leicht flüchtigen Körper.

Bis jetzt habe ich die Methode zur Untersuchung flüssiger oder fester Körper, die sich nicht leicht verflüchtigen lassen, auf Kohlenstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Stickstoff beschrieben. Sind dagegen leicht zu verflüchtigende Substanzen in dieser Weise zu analysiren, so wendet man einen Apparat an, welcher mit dem bei der Wasserstoff- und Sauerstoffbestimmung in derartigen Körpern benutzten (B'', Fig. 1) übereinstimmt, nur mit dem Unterschiede, dass derselbe eine Spitze von der Form hat, wie solche bei der so eben beschriebenen Analyse der schwerflüchtigen Körper bei s vom Rohr $t\ r\ q\ s$ angewendet wird. Ausserdem muss das betreffende Rohr in den Apparat, in dem die Verbrennung vor sich geht, gut hinein passen. Man verfährt bei der Analyse mit diesem Apparate ebenso, wie früher bei der Sauerstoffbestimmung angegeben wurde, nur mit dem Unterschiede, dass man Wasserstoff statt Chlor durch denselben hindurch gehen lässt, und nach Anzündung der Wasserstoffflamme das Rohr mit der Spitze in den Verbrennungsapparat hineinbringt. Der Hahn bei 13, (B'', Fig. 1) ist während des Hineinbringens verschlossen; dieser wird nach demselben geöffnet; der Hahn bei 18, wenn ein solcher vorhanden ist, ebenso; dagegen wird der Hahn bei 12 verschlossen. Im Wasserstoffstrom verdampft dann die im beschriebenen Rohr befindliche Substanz, ein Process, den man, wenn nöthig, durch Erwärmen beschleunigt. Die weitere Operation ergibt sich aus der zuletzt beschriebenen Methode.

Analyse gasförmiger Körper.

Auch Gasarten untersucht man auf Kohlenstoff und die übrigen mit demselben zugleich zu bestimmenden Körper mit den bei der

Sauerstoff- und Wasserstoffbestimmung angewendeten Apparaten *B*''', Fig. 1, die nur in sofern eine Aenderung erleiden, dass das gabelförmige Rohr mit einer Spitze wie am Rohr *t r q s* bei *s* Fig. 2 versehen wird. Auch der Gebrauch dieser Apparate ergibt sich aus dem früher Gesagten. Wenn die zu untersuchenden Gasarten brennbar sind, so unterbricht man zur Beschleunigung der Analyse den Wasserstoffstrom, so dass die zu untersuchende Gasart allein verbrennt und treibt nur zuletzt die geringe Menge der Gasart, die sich in Rohr 20 befindet, mit Wasserstoff heraus. Bei dieser Untersuchung kann man das in dem pipettenähnlichen Gefäss 23 befindliche Gas niemals vollständig verbrennen, da man eines Druckes bedarf, damit die Gasart ausströmt; man lässt dieselbe in Folge dessen stets nur bis zu der Marke 23 austreten.

Andere Methode zur Analyse gasförmiger Körper.

Hat man Gasarten auf Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zu untersuchen, bei denen man einen ganz geringen Verlust unberücksichtigt lassen darf, oder bei denen es nur auf die genaue Kenntniss des Verhältnisses zwischen den genannten Körpern ankommt, so benutzt man hierzu sehr zweckmässig einen Apparat von folgender einfacher Construction: In das Glasrohr *A*'' von engem Durchmesser, das die in Fig. 4 angegebene Gestalt hat, ist ein dünnes Rohr *B*' eingeschmolzen.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung von Gasarten, die nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen, passt man in die Oeffnung *e*' luftdicht vermittelst eines Gummischlauches ein zu einem Chlorcalciumapparate gehöriges Rohr *d*' mit einer Kugel von der gezeichneten Form ein. An diesem befindet sich ein Rohr *f*' aus dünnem Glase, das unten etwas ausgezogen und umgebogen und mit Chlorcalcium gefüllt ist, das ferner unten und oben mit etwas Watte verschlossen und durch einen Gummischlauch luftdicht, wie die Zeichnung ergibt, mit *d*' in Verbindung gesetzt ist. An diesem Apparate befinden sich wieder zur Bestimmung der Kohlensäure und des Stickstoffs Vorrichtungen, die ebenso wie die früher angegebenen construirt sind. Ist in den zu untersuchenden Gasarten Chlor, Brom, Jod oder Schwefel enthalten, so nimmt man, weil bei solchen Körpern das Chlorcalciumrohr nicht anwendbar sein würde, statt dieses einen mit concentrirter, reiner Schwefelsäure gefüllten kleinen Kaliapparat, der ebenso wie das Chlorcalciumrohr in *e*' eingepasst wird.

Ein Glasrohr, das eine Spitze mit sehr kleiner Oeffnung hat und

das mit der die zu untersuchende Gasart enthaltenden Glocke B''' 23, Fig. 1, vermittelst eines Hahns und Gummirohrs in Verbindung steht, wird luftdicht in das Rohr A'' eingepasst. Sauerstoff wird dann durch Rohr B'' in den Apparat geleitet. Nachdem der Verschluss desselben geprüft ist, wird die Spitze nach dem Herausnehmen des Rohres, um das Fortbrennen zu erleichtern, beinahe bis zur Rothgluth erwärmt, die sehr langsam ausströmende Gasart dicht vor dem Rohr A'' angezündet, die Spitze des Rohrs schnell in A'' hineingebracht und luftdicht eingefügt, wo die Gasart dann fortbrennt. Sehr zu empfehlen ist es, vor der Operation erst zu versuchen, ob die zu enge Oeffnung der Spitze nicht das Fortbrennen verhindere, oder die zu weite Oeffnung derselben die Töne der chemischen Harmonika veranlasse.

Das im Rohr gebildete Wasser wird, nachdem eine genügende Menge der Gasart verbrannt ist, in einem langsamen Sauerstoffstrom durch Erwärmen in den gewogenen Chlorcalciumapparat oder in den mit Schwefelsäure gefüllten Apparat geführt. Hierbei wird die Temperatur nie so gesteigert, dass eine Zersetzung des Gummi's entstehen kann. Durch vorsichtiges Erhitzen des Schwefelsäure-Apparates werden die absorbirten Gasarten aus demselben entfernt, während das Wasser zurückbleibt.

Durch die Gewichtszunahme der Apparate und durch die volumetrischen Messungen wird in dieser Weise sehr schnell die Zusammensetzung einer Gasart bestimmt. Auch wird sich hierbei, aber etwas umständlich, zugleich Chlor, Brom, Jod oder Stickstoff in den Gasarten, ähnlich, wie früher angegeben, bestimmen lassen.

Es leidet diess ganze Verfahren nur an dem Fehler, dass man einen geringen Verlust beim Beginn der Operation nicht umgehen kann. Man wird bei leicht entzündlichen Gasarten auch diesen vermeiden können, wenn man unmittelbar vor der Oeffnung der Spitze einen Draht anbringt, den man durch den galvanischen Strom zum Glühen bringen kann, oder wenn ebendaselbst in dem Apparate die Gasart durch elektrische Funken entzündet wird.

Andere Methode zur Bestimmung des Wasserstoffs in allen organischen Verbindungen.

Für Substanzen, in denen Schwefel oder sich ähnlich verhaltende Elemente enthalten sind, ist die früher angegebene Methode zur Bestimmung des Wasserstoffs nicht anwendbar. Um solche und auch um je nach Wunsch andere Körper auf ihre Wasserstoffmenge zu untersuchen, ist folgende Methode sehr zweckmässig.

Der zuletzt beschriebene Apparat, Figur 4, wird bei der Untersuchung von Gasarten oder leicht flüchtigen Substanzen auf Wasserstoff so benutzt, wie eben geschildert ist; zur Analyse von schwer flüchtigen Körpern wird er nur in sofern verändert, dass man ihn etwas länger macht und dem Rohr *A''* einen Durchmesser gibt, wie *A* Fig. 2, oder *A'* Fig. 3 hat, so dass das Rohr *t r q s*, Fig. 2, gut hineinpasst. Die Apparate zur Aufnahme der zu analysirenden Substanz sind dieselben, welche bei der Verbrennung der Körper mit Wasserstoff beschrieben sind; zur Aufnahme der Verbrennungsproducte dienen die eben bei Fig. 4 im vorigen Abschnitt beschriebenen Apparate. Statt des Wasserstoffs, der bei den früheren Bestimmungen zur Verflüchtigung angewendet wurde, wird zu diesen Untersuchungen Kohlenoxyd, das durch ein Chlorcalciumrohr getrocknet wird, in ebenso getrocknetem Sauerstoff mit den verflüchtigten Substanzen verbrannt. Die Oeffnung der hierzu benutzten Spitze ist etwas enger, das Glas bei derselben zweckmässig etwas weniger dick, wie bei der zu den andern Bestimmungen benutzten Spitze *s* am Rohr *t r q s*. Nach der Verbrennung verfährt man weiter, wie bei der eben beschriebenen Methode angegeben; die Verbrennung selbst muss etwas langsam vorgenommen werden, weil in Folge der grösseren Menge der gebildeten Kohlensäure sonst leicht ein zu schneller Gasstrom durch die Absorptionsapparate hindurch geht, und hierdurch Verbrennungsproducte unaufgenommen entweichen können. — Es ist kaum nöthig anzugeben, dass man mit einer solchen Wasserstoffbestimmung Bestimmungen von Chlor, Brom, Jod und Stickstoff bei Anwendung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln verbinden kann.

Schwefelbestimmungen sind hierbei, wie auch bei der zuletzt besprochenen Methode, durch die schon angeführte Bildung von Schwefelsäure bei der Verbrennung des Schwefels nicht ausführbar. Auch werden durch letztere Fehlerquellen bei der Wasserstoffbestimmung hervorgebracht, die aber, wie ich gleich zeigen werde, zu gering sind, um in den meisten Fällen in Betracht zu kommen.

Um die Menge der Schwefelsäure beim Verbrennen des Schwefels unter diesen Verhältnissen zu bestimmen, wurden 0,126 Grm. Schwefel in trocknem Kohlenoxyd verflüchtigt und in trocknem Sauerstoff verbrannt; die Menge der Schwefelsäure betrug 0,015 Grm., d. h. also 4,8 Proc. von dem angewandten Schwefel haben sich in Schwefelsäure umgeändert.

Bei den Analysen ist diese Bildung zu vernachlässigen, wie aus der hinten angegebenen hervorgeht; in der bei dieser angewendeten

Menge von 0,194 Grm. schwefelsaurem Cinchonin entstehen nach dem vorhergehenden 0,001 Grm. Schwefelsäure, eine Menge, der 0,05 Proc. Wasserstoff entsprechen. Nur bei Substanzen, die viel Schwefel enthalten, wird die gebildete Schwefelsäure in Abzug zu bringen sein.

Die Apparate und Methoden sind hier meist so beschrieben, wie sie zur gleichzeitigen Bestimmung mehrerer Elemente gebraucht werden. Bei Substanzen, in denen nur das eine oder andere zu bestimmen ist, werden die Apparate zweckmässig vereinfacht, wie man ohne weitere Auseinandersetzung leicht ersehen wird.

Auch Elemente, wie Antimon, Arsen, Phosphor und dergleichen mehr, die in flüchtigen Verbindungen sich befinden, lassen sich leicht durch geringe Modificationen der beschriebenen Methoden bestimmen, da sie sich beim Verbrennen, mit dem Sauerstoff verbunden, in den Röhren *A*, Fig. 2, als feste Körper absetzen. Aus diesen Röhren, die man nicht mit Schwefelsäure gefüllt hat, kann man sie leicht durch Hinausspülen entfernen und dann bestimmen.

Um die Genauigkeit der angeführten Methoden zu zeigen, werde ich die Resultate einer Anzahl von in der letzten Zeit gemachten Analysen mittheilen.

Bestimmung des Kohlenstoffs und des Chlors.

Angewandt: 0,975 Grm. Chloroform.

	Gefunden:	Berechnet:
Kohlensäure	0,361 Grm.	—
Chlorwasserstoff	0,894 Grm.	—
Kohlenstoff	10,10 Proc.	10,05 Proc.
Chlor	89,18 Proc.	89,12 Proc.
Summe:	100,42 Proc.	100 Proc.

Angewandt: 0,652 Grm. Chloroform.

	Gefunden:	Berechnet:
Kohlensäure	0,238 Grm.	—
Chlorwasserstoff	0,597 Grm.	—
Kohlenstoff	9,99 Proc.	10,05 Proc.
Chlor	89,11 Proc.	89,12 Proc.

Bestimmung des Broms.

Angewandt: 0,625 Grm. Bromwasserstoff-Ammoniak.

	Gefunden:	Berechnet:
Brom	0,513 Grm.	—
Brom	82,08 Proc.	81,64 Proc.

Bestimmung des Jods.

Angewandt: 0,498 Grm. Jod.

	Gefunden:	Berechnet:
Jod	0,4995 Grm.	—
Jod	100,30 Proc.	100 Proc.

Bestimmung des Kohlenstoffs und Jods.

Angewandt: 0,601 Grm. Jodoform.

	Gefunden:	Berechnet:
Kohlensäure	0,0675 Grm.	—
Jod	0,584 Grm.	—
Kohlenstoff	3,06 Proc.	3,05 Proc.
Jod	97,17 Proc.	96,70 Proc.

Angewandt: 0,934 Grm. Jodwasserstoffanilin.

	Gefunden:	Berechnet:
Kohlensäure	1,115 Grm.	—
Jod	0,543 Grm.	—
Kohlenstoff	32,56 Proc.	32,58 Proc.
Jod	58,13 Proc.	57,47 Proc.

Bestimmung des Schwefels.

Angewandt: 0,444 Grm. Schwefel.

	Gefunden:	Berechnet:
Schweflige Säure	0,890 Grm.	—
Schwefel	100,22 Proc.	100 Proc.

Bestimmung des Kohlenstoffs und des Schwefels.

Angewandt: 0,6015 Grm. Schwefelkohlenstoff.

	Gefunden:	Berechnet:
Kohlensäure	0,340 Grm.	—
Schweflige Säure	1,020 Grm.	—
Kohlenstoff	15,42 Proc.	15,79 Proc.
Schwefel	84,78 Proc.	84,21 Proc.
	100,20 Proc.	100 Proc.

Der Schwefelkohlenstoff enthält etwas überschüssigen Schwefel.

Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs und des Stickstoffs allein.

Angewandt: 0,206 Grm. Cinchonin.

	Gefunden:	Berechnet:
Kohlensäure	0,576 Grm.	—
Kohlenstoff	0,0033 Grm.	—
Stickstoff bei 17° C. u. 750 Mm. Barometerdruck 16,4 CC.		
Kohlenstoff	77,85 Proc.	77,92 Proc.
Stickstoff	9,27 Proc.	9,09 Proc.

Angewandt: 0,361 Oxalsaures Ammoniak.

	Gefunden:	Berechnet:
Stickstoff	19,8 Proc.	19,72 Proc.

Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs in gasförmigen Körpern.

Angewandt nach Berechnung auf 0° C. und 760 Mm. Barometerdruck reducirt 97,1 CC. Grubengas = 0,0695 Grm. nach Berechnung.

	Gefunden:	Berechnet:
Kohlensäure	0,190 Grm.	0,1914 Grm.
Wasser	0,1545 Grm.	0,1566 Grm.
Kohlenstoff	74,1 Proc.	75,0 Proc.
Wasserstoff	24,7 Proc.	25,0 Proc.
Verlust	0,9 Proc.	—

Bestimmung des Wasserstoffs durch Verbrennen mit Kohlenoxyd.

Angewandt: 0,194 Grm. schwefelsaures Cinchonin.

	Gefunden:	Berechnet:
Wasser (darin Schwefelsäure 0,001 Grm.)	0,126 Grm.	—
Wasserstoff	7,22 Proc.	7,20 Proc.

Bestimmungen von zwei Analysen zusammengestellt.

Angewandt: 0,2 bis 0,3 Grm. Cinchonin.

	Gefunden:	Berechnet:
Sauerstoff	5,32	5,20
Wasserstoff	7,71	7,79
Kohlenstoff	77,85	77,92
Stickstoff	9,03	9,09
Zusammen	99,91.	100,00.

Durch diese Analysen wird bewiesen, dass bei den beiden letzten Methoden die Fehlerquellen in denselben so gering sind, dass sie für die gewöhnlichen Untersuchungen zu vernachlässigen sind, und ferner, dass in der Methode selbst zur Bestimmung des Kohlenstoffs, Stickstoffs, Chlors, Broms, Jods und Schwefels keine Fehlerquelle von irgend einer Bedeutung enthalten ist, wie sich diess schon aus dem Wesen der Operation ergibt; die Fehlerquellen liegen fast nur in den Wägungen und Messungen; in Folge dessen wird die Analyse um so genauer werden, je grössere Mengen von Substanz derselben unterworfen werden.

Letzteres ist vorzüglich in den Fällen wünschenswerth, in denen Kohlenstoff zurückbleibt, der als solcher in Rechnung gebracht wird.

Fassen wir zum Schluss die Resultate der ganzen Arbeit zusammen, so ergibt sich Folgendes:

Die angegebene Methode zur Bestimmung des Sauerstoffs und Wasserstoffs in organischen und in vielen unorganischen Verbindungen, nach welcher die Zerlegung derselben durch Chlor bei Rothgluth unter Bildung von Chlorwasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd erfolgt, ist sehr leicht und mit einer Sicherheit und Genauigkeit auszuführen, welche von der Elementar-Analyse auf Wasserstoff nach den bisher bekannten Methoden bei Weitem nicht erreicht wird, und sie gewährt ausserdem zuerst die Möglichkeit, den Sauerstoffgehalt aller organischen Verbindungen und vieler unorganischen Körper mit grosser Genauigkeit direct zu ermitteln.

Die Bestimmung von Kohlenstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Stickstoff durch Verbrennung der Substanz mit Wasserstoff in einem Sauerstoffstrome, wobei sich Wasser, Kohlenstoff, Kohlensäure, Chlorwasserstoff, Brom, Jod und Stickstoff bilden, übertrifft alle übrigen bekannten Methoden, da sie, bei Verbrauch von wenig Substanz und bei Vermeidung der jenen anhaftenden Fehlerquellen, eine schnelle, sichere und sehr bequeme Operation gestattet.

Für die Untersuchung gasförmiger Körper, deren Analyse bei Anwendung des Eudiometers in hohem Grade Zeit, Mühe und Ausdauer erfordert, gewähren die von mir aufgefundenen Methoden eine wesentliche Erleichterung.

Da somit die Möglichkeit gegeben ist, die Zusammensetzung aller organischen Körper bei Weitem genauer zu bestimmen, als diess bisher geschehen konnte, wird es nothwendig sein, viele complicirtere Verbindungen von Neuem der Analyse zu unterwerfen.

Berlin, im März 1867.

Ueber die Löslichkeit einiger Erd- und Metallcarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser.

Von

Prof. Dr. **Rudolf Wagner**.

Bei Gelegenheit der Prüfung einiger in den letzten Jahren vorgeschlagenen Sodafabrikationsmethoden war es mir von Interesse, den Grad der Löslichkeit mehrerer Erd- und Metallcarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser unter Druck zu erfahren. Die in dieser Richtung von mir (unter gütiger Mitwirkung des Directors der hiesigen Fabrik künstlicher Mineralwasser, Herrn Mohr, dem ich bei dieser Gelegenheit meinen besten Dank abstatte) angestellten Versuche — die Literatur bietet, wenn man von Lassaigne's Arbeit*) absieht, nichts Brauchbares dar, selbst G. Bischof's Lehrbuch der physikalischen und chemischen Geologie enthält nichts — führten zu folgenden Resultaten.

1. Kohlensaurer Baryt. Chlorbaryum wurde in wässriger Lösung mit kohlensaurem Ammoniak in der Siedehitze gefällt, der Niederschlag von kohlensaurem Baryt nach sorgfältigem Auswaschen in destillirtem Wasser suspendirt und diese Flüssigkeit unter einem Druck von mindestens sechs Atmosphären mit luftfreiem Kohlensäuregas gesättigt. Die mehrere Wochen lang in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrte Flüssigkeit, in der noch grosse Mengen von Barytcarbonat ungelöst sich befanden, wurde filtrirt und das Filtrat der Untersuchung unterworfen. Die klare Flüssigkeit trübt sich beim Erhitzen bis zum Sieden unter Kohlensäureabgabe und setzt bei längere Zeit

---

*) Journ. f. prakt. Chem. XLIV. pag. 247.

fortgesetztem Sieden allen Baryt als krystallinisches Barytcarbonat (in Form von Witherit) ab. In der von diesem Krystallpulver abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich kein Baryt mehr nachweisen. Der krystallinische kohlensaure Baryt, wenn er durch Zersetzung des Bicarbonates sich ausscheidet, scheint daher in Wasser so gut wie unlöslich zu sein, während der durch Fällung erhaltene Niederschlag von Barytcarbonat nach den Versuchen von Fresenius *) in 14137 Th. kaltem und in 15431 Th. siedendem Wasser sich löst.

Aus der kohlensauren Lösung des kohlensauren Baryts schied sich beim freiwilligen Verdunsten an der Luft mit der Zeit ein weisser schwerer Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop als ein Gemenge von Witherit und amorphem Barytcarbonat sich erwies. Ein Barytbicarbonat im festen Zustande liess sich nicht darstellen. Ob das von Boussingault erhaltene Barytsesquicarbonat von der Formel

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ Ba_4 \\ 3\,CO \end{matrix}\right\} O_6$$

(Rammelsberg'sche Bezeichnungsweise) wirklich existirt, wollen wir dahin gestellt sein lassen. Nach meinen Versuchen bildet sich, wenn man eine sehr verdünnte Lösung von Chlorbaryum mit Natronsesquicarbonat fällt, stets ein Niederschlag von Barytmonocarbonat, während Bicarbonat in Lösung bleibt. Auch beim langsamen Erhitzen einer verdünnten Lösung von Barytbicarbonat geht letztere Verbindung sofort in einfach kohlensaures Salz über. Die Annahme von Lassaigne, dass beim Auflösen von kohlensaurem Baryt in kohlensäurehaltigem Wasser sechsfach kohlensaurer Baryt sich bilde, ist durch keinen Versuch gerechtfertigt.

Was die Löslichkeitsverhältnisse des kohlensauren Baryts in kohlensäurehaltigem Wasser betrifft, so zeigen die von früheren Beobachtern und Analytikern gefundenen Resultate keine Uebereinstimmung. Nach Lassaigne **) wird bei 10° C. 1 Theil Barytcarbonat von 588 Th. kohlensäurehaltigem Wasser aufgenommen, während nach den Versuchen von Bineau ***) 1267 Th. kohlensaures Wasser dazu gehören. Bei meinen Versuchen fand sich, dass 1 Th. kohlensauren Baryts unter einem Druck von 4—6 Atmosphären sich in 132,3 Th. kohlensäurehaltigem Wasser löst und dann auch bei gewöhnlichem Luftdrucke gelöst

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. LIX, pag. 122.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, pag. 253 und Journ f. prakt. Chemie XLIV, pag. 248.

***) G. Bischof, Geologie, 2. Aufl. 1864. Bd. II, pag. 135.

bleibt. Denn 100 CC. der vom überschüssigen Barytcarbonat abfiltrirten Flüssigkeit ergaben beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 0,874 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,739 Grm. oder 0,75 Proc. $BaCO_3$. 1 Liter der kohlensauren Barytlösung gibt beim Kochen 7,25 Grm. chemisch reines Barytcarbonat.

2. Kohlensaures Kupfer. Der in Kupfervitriollösung mit kohlensaurem Natron entstehende Niederschlag wurde, nach dem Auswaschen, mit Wasser und Kohlensäuregas unter denselben Bedingungen behandelt, wie oben die Barytflüssigkeit. Die Lösung erschien nach dem Filtriren grünlich und gab beim Erhitzen bis zum Sieden einen grünen amorphen Niederschlag von kohlensaurem Kupferhydroxyd. Das im Ueberschusse angewendete Kupfercarbonat war in krystallinisches schön grünes Malachitpulver übergegangen.

Zum Zwecke der Bestimmung des aufgenommenen Kupfercarbonates wurden 500 CC. des Filtrates bis zum Sieden erhitzt und einige Zeit lang im Kochen erhalten, dann mit so viel Salzsäure versetzt, um die ausgeschiedene Kupferverbindung wieder aufzulösen, die Lösung mit Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod mit normalem Natronhyposulfit (nach der Methode von de Haen *) gemessen, wobei jedoch die Stärkelösung weggelassen und die Beendigung der Probe einfach durch die Entfärbung der Flüssigkeit erkannt wurde. Obige 500 CC. Kupferlösung brauchten zum Farbloswerden 10 CC. Hyposulfit, enthielten mithin 0,0633 Grm. Kupfer, 100 Grm. oder CC. aber

0,01267 Grm. Cu oder
0,0215 » $CuCO_3$.

1 Theil neutrales Kupfercarbonat braucht daher zur Lösung 4690 Th. kohlensaures Wasser. Lassaigne gibt an, dass das kohlensaure Kupferhydroxyd 3333 Th. Wasser, welches mit Kohlensäure gesättigt ist, zur Lösung erfordere.

3. Kohlensaures Zink. Der gut ausgewaschene Niederschlag aus Zinkvitriol und kohlensaurem Natron wurde mit kohlensaurem Wasser, wie oben angegeben, behandelt. Das Filtrat trübt sich sofort und gibt beim Erhitzen einen reichlichen Niederschlag von kohlensaurem Zinkhydroxyd. Beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit setzt sich ebenfalls eine amorphe Verbindung, kein Zinkspath, ab.

100 CC. des Filtrates wurden bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand geglüht. Es verblieben 0,322 Grm. ZnO, entsprechend 0.528 Grm. $ZnCO_3$.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. XCI, p. 237.

1 Th. neutrales Zinkcarbonat erfordert zur Lösung folglich 188 Th. kohlensaures Wasser. Lassaigne gibt 1428 Th. an.

4. Kohlensaures Eisen. Eine Lösung von (überschüssigem) Spatheisenstein in kohlensäurehaltigem Wasser war nach dem Filtriren farblos und wurde beim Erhitzen bis zum Kochen schwarz und fast undurchsichtig, einen schwarzen amorphen Niederschlag bildend.

100 CC. Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet und geglüht gaben 0,152 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 0,0725 Proc. $FeCO_3$.

1 Th. Eisencarbonat braucht zu seiner Lösung 1380 Th. kohlensaures Wasser.

5. Kohlensaures Mangan. Das Product der Behandlung von gefälltem Mangancarbonat mit Kohlensäure und Wasser gab ein Filtrat, welches erst durch längeres Kochen eine weissliche Trübung zeigte, die nach ruhigem Stehen in einen höchst geringen, amorphen Niederschlag überging. Nach Lassaigne löst sich 1 Th. Mangancarbonat in 2500 Th. kohlensäurehaltigem Wasser, nach meinen Versuchen ist das Löslichkeitsverhältniss ein weit geringeres.

6. Kohlensaures Blei. Käufliches Bleiweiss, höchst fein zerrieben und mit kohlensaurem Wasser unter Druck monatelang digerirt, gab ein Filtrat, in welchem Schwefelwasserstoffwasser erst nach mehreren Tagen einen wahrnehmbaren Niederschlag von Bleisulfuret hervorrief. Basisches Bleicarbonat (aus essigsaurem Blei und kohlensaurem Natron gefällt und gut ausgewaschen) gab auf gleiche Weise behandelt in 500 CC. des Filtrates 0,224 Grm. PbS, entsprechend 0,195 Grm. oder 0,039 Proc. Blei. Ein Liter solchen Wassers enthält mithin 0,39 Grm. Blei.

7. Kohlensaure Magnesia. Die Löslichkeitsverhältnisse des Magnesiacarbonates in kohlensäurehaltigem Wasser unter Druck sind noch wenig bekannt, obgleich auf der Löslichkeit der kohlensauren Magnesia in solchem Wasser zu Bicarbonat mehrere interessante Reactionen beruhen, so z. B. die der von F. Findeisen *) zuerst vorgeschagenen Bereitung von kohlensaurer Magnesia aus geglühten Dolomiten, ferner die des von W. Weldon **) empfohlenen Verfahrens der Fabrikation von Soda aus Chlornatrium. Findeisen's Me-

*) Jahresbericht der chem. Technologie, 1860, p. 255.
**) Jahresb der chem. Technologie, 1866, p. 125.

thode der Darstellung von kohlensaurer Magnesia durch Zersetzen einer Lösung von Bicarbonat entweder durch Erhitzen derselben oder auch durch Digeriren mit gebrannter Magnesia ist ziemlich gleichbedeutend mit dem Patent von Pattinson, über welches A. W. Hofmann *) und E. Kopp **) Mittheilungen gemacht haben. Die chemische Reinheit des so erhaltenen Präparates und die aussergewöhnlich voluminöse Beschaffenheit desselben haben die Veranlassung gegeben, dass auch in Deutschland die kohlensaure Magnesia nach Pattinson-Findeisen's Verfahren dargestellt wird, so u. a. in der Fabrik chemischer Producte von Herrn Gottlieb Merkel in Nürnberg, der als Rohmaterial seiner Magnesiapräparate (die auf der heurigen Pariser Ausstellung auf dem Champ de Mars den ungetheilten Beifall der 44[ten] Juryclasse fanden) Dolomite des fränkischen Jura anwendet. W. Weldon's Vorschläge der directen Darstellung von Soda aus Kochsalz beruhen auf der Löslichkeit des Magnesiacarbonates in kohlensäurehaltigem Wasser unter Druck und auf dem Umstande, dass eine Lösung von Magnesiabicarbonat mit Kochsalzlösung zusammengebracht, sich sofort umsetzt unter Bildung von sich abscheidendem Natronbicarbonat und gelöst bleibendem Chlormagnesium. Das durch Waschen mit kaltem Wasser von allem Chlormagnesium befreite Natronbicarbonat wird durch Erhitzen in Soda übergeführt, wobei die entweichende Kohlensäure von neuem zum Auflösen von Magnesia aus geglühten Dolomiten dient. Ueber die Ausführbarkeit dieses Verfahrens im Grossen behalte ich mir Mittheilungen an einer andern Stelle vor.

Was die Löslichkeitsverhältnisse der kohlensauren Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser betrifft, so erlaube ich mir einfach die Notizen mitzutheilen, welche ich der Güte des Herrn Gottl. Merkel in Nürnberg verdanke.

Bei einer Temperatur des Wassers von + 5° C. braucht 1 Th. kohlensaure Magnesia

bei 1	Atmosphäre	Kohlensäure-Druck	761	Theile	Wasser.
bei 2	»	»	744	»	»
bei 3	»	»	134	»	»
bei 4	»	»	110,7	»	»
bei 5	»	»	110	»	»
bei 6	»	»	76	»	»

*) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863, p. 34.
**) Chem. News 1863 p. 125; Répert. de chimie appl. 1863, p. 432.

zur Lösung. Es ergibt sich aus vorstehender Tabelle, dass bei 3 und bei 6 Atmosphären Kohlensäuredruck eine ganz bedeutende Zunahme der Löslichkeit bemerkbar ist, während zwischen 4 und 5 Atmosphären fast gar kein Unterschied existirt. Herr G. Merkel hat ferner bei Versuchen im Kleinen wie beim Fabrikbetriebe gefunden, dass bei verschiedenen Temperaturen in proportionalem Verhältnisse der Absorptionsfähigkeit der Kohlensäure in Wasser, gleichgültig unter welchem Atmosphärendruck, die Löslichkeit der kohlensauren Magnesia zu- oder abnimmt.

Würzburg, den 5. Juni 1867.

Versuch einer maassanalytischen Bestimmung des Harnstoffes und der Harnsäure im Urin.

Von

J. Löwenthal.

1. Wird einer reinen Indigocarminlösung 1 CC. Urin hinzugesetzt, dann mit Chlorkalklösung austitrirt, so wird eine bedeutende Quantität Chlorkalk mehr verbraucht, als für den Indigocarmin allein.

2. Wird mit Chamäleon statt mit Chlorkalk austitrirt, so ist der Mehrverbrauch für den Harn äusserst gering, und steht in keinem Verhältniss zu dem Mehrverbrauch in No. 1.

3. Die Quantität von Chlorkalklösung, welche für den Urin verbraucht wird, ist verschieden, je nachdem Salz- oder Schwefelsäure zum Ansäuern angewandt wird; bei ersterer Säure wird weniger Chlorkalklösung verbraucht, als bei letzterer. Ein kleiner Theil dieses Mehrverbrauchs scheint von der grösseren Flüchtigkeit des Chlors herzurühren, da bei Anwendung von Schwefelsäure der Geruch des Chlors mehr hervortritt, als bei Anwendung von Salzsäure.

4. Ist die Flüssigkeit mit einer Säure hinreichend angesäuert, so übt ein weiterer Zusatz derselben Säure keinen Einfluss auf das Resultat des Titrirens aus.

5. So wie neben Indigocarmin kann auch neben einem Eisenoxydulsalz der Urin titrirt werden. Wegen der Unregelmässigkeit, welche beim Ansäuern mit Salzsäure bei der Eisenbestimmung entsteht, wurde ausschliesslich mit Schwefelsäure angesäuert. Das Ende des Titrirens

wurde durch Betupfen mit rothem Blutlaugensalz erkannt, wenn Chlorkalk angewandt wurde. Auch hier verhält sich Chlorkalk und Chamäleon wie in No. 1 und 2.

6. No. 5 gibt ziemlich übereinstimmende Resultate mit No 1, wenn bei letzterem Schwefelsäure zum Ansäuern angewandt wird. Das Ende der Reaction ist bei No. 1 ungleich bequemer zu beobachten, wie bei No. 5.

7. Es wurden in einem Falle für 25 CC. Indigo 12 CC. Chlorkalk verbraucht, für 25 CC. Indigo und 1 CC. Urin aber 27 CC. Chlorkalk, also 15 CC. für den Urin. Wurde dieser Versuch mit den gleichen Quantitäten Indigo und Urin wiederholt, jedoch so, dass mit 19,5 CC. Chlorkalk inne gehalten wurde, so zeigte sich eine tiefblaue Lösung, deren Farbe allmählich heller wurde, innerhalb 2 bis 3 Stunden aber vollständig verschwand; die Lösung erschien dann gelb.

8. Werden die Versuche wie in No. 7 mit Eisenoxydulsalz und Urin ausgeführt, so erhält man schliesslich dieselben Resultate, d. h. die zuerst Eisenoxydul in beträchtlicher Menge enthaltende Lösung enthält zuletzt kein Eisenoxydul mehr.

9. Wird dem Gemisch von Indigocarmin und Urin nur so viel Chlorkalk hinzugesetzt, als ersterer für sich allein verlangt um entfärbt zu werden, so bleibt auch nach langer Zeit die Lösung blau Ebenso wie der Indigo verhält sich ein Eisenoxydulsalz, d. h. wenn dem Gemisch von Eisenoxydulsalz und Urin eine nur ersterem entsprechende Menge Chlorkalk hinzugefügt wird, so bleibt die Lösung auch nach längerer Zeit Eisenoxydul enthaltend.

10. No. 2, 7, 8 und 9 beweisen, dass der grösste Theil des Chlors oder der unterchlorigen Säure nur eine vorübergehende Verbindung eingeht.

11. Neben Zinnsalz ist der Chlorkalk und ebenso Bromwasser ohne alle Wirkung auf den Urin.

12. Der Gedanke lag nahe, dass die Wirkung des Urines in seinem Gehalt an Harnstoff und Harnsäure zu suchen sei. Dieses hat sich insofern bestätigt, dass sich Harnstoff wie der Urin in den bereits beschriebenen Versuchen verhält.

13. Auf Harnsäure wirkt sowohl Chlorkalk als Chamäleon. Der geringe Mehrverbrauch in No. 2 muss daher von No. 1 abgezogen werden, um die durch den Harnstoff zersetzte Menge Chlorkalk zu erfahren. Bekanntlich lässt sich Harnsäure mit Chamäleon auch ohne Indicator messen, also hier ohne Indigocarmin und ohne Eisenoxydulsalz.

14. Die geringe Quantität Urin, welche zu einer Bestimmung

nöthig ist, höchstens 1 CC. zur Harnstoff- und 5 CC. zur Harnsäure-Bestimmung, verbunden mit dem Umstande, dass die Quantität der übrigen organischen Bestandtheile des Harns sehr gering ist, gaben mir die Zuversicht, dass auf diese höchst einfache Weise die beiden Hauptbestandtheile des Urins gemessen werden können.

15. In der folgenden Tabelle stelle ich einige meiner Versuche zusammen, hauptsächlich in der Absicht, die Uebereinstimmung der unter gleichen Verhältnissen erhaltenen Zahlen darzuthun. 25 CC. der verwendeten Indigocarminlösung erforderten soviel Chlorkalk, dass — wenn derselbe zu angesäuerter Jodkaliumlösung gebracht wurde — 0,2 Grm. unterschwefligsaures Natron nöthig waren, um das frei gewordene Jod aufzunehmen. — Die Harnstofflösung enthielt 4 Grm. Harnstoff und die Harnsäurelösung 2 Grm. saures harnsaures Natron im Liter. In Betreff des Titrirens bemerke ich, dass man bei Indigocarmin so langsam operirte (und diess ist zur Erlangung richtiger Resultate unumgänglich nöthig), dass eine noch langsamere Ausführung der Operation einen Minderbedarf an Chlorkalk nicht ergab. Einige Uebung belehrt in dieser Hinsicht bald. — Die in der Tabelle enthaltenen Zahlen drücken die genommenen CC. aus.

Wasser.	Eisenchlorürlösung.	Verdünnte Schwefelsäure.	Urin.	Harnstofflösung.	Chlorkalklösung.	Chamäleonlösung.
750	1	10	—	—	14,1	—
750	1	10	—	—	14,1	—
750	1	10	1	—	33,8	—
750	1	10	1	—	33,0	—
750	1	10	1	—	33,5	—
750	1	10	—	—	—	7,5
750	1	10	—	—	—	7,5
750	1	10	15	—	—	9,9
750	1	10	—	5	33,6	—
750	1	10	—	5	33,6	—
	Indigocarmin.					
750	25	10	—	—	12,0	—
750	25	10	1	—	32,2	—
570	25	10	—	5	34,5	—

16. Ob die Resultate den im Urin enthaltenen Harnstoff- und Harnsäuremengen genau entsprechen, d. h. ob diese Methode wirklich eine hinreichend genaue Bestimmung beider Körper gestattet, lassen die erwähnten Versuche allerdings noch nicht mit Bestimmtheit entscheiden. Ich hielt sie aber für wichtig genug, um davon Mittheilung zu machen.

Ueber die Bestimmung der Salpetersäure (und salpetrigen Säure) in natürlichen Gewässern.

Von

Justus Fuchs.

Bei Ausführung der mir von Seiten des Breslauer Gewerbevereins übertragenen Untersuchung des hiesigen Brunnenwassers hatte ich Gelegenheit beim Behandeln des durch Eindampfen gewonnenen Gesammt-Rückstandes mit Schwefelsäure wiederholt eine auffallend starke Entwicklung von Untersalpetersäure-Dämpfen zu beobachten, welche mit den bei Bestimmung der Salpetersäure durch Ueberführung in Ammoniak erhaltenen meist sehr niedrigen Resultaten so wenig übereinzustimmen schienen, dass sich gegen die Anwendbarkeit der betreffenden Methoden in vorliegendem Falle wenigstens gegründete Bedenken erheben mussten. Ueberdiess ergaben sowohl die nach Harcourt's, wie nach Siewert's Methode*) wiederholt und mit grösster Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen meist sehr bedeutende Differenzen, während die Bestimmung durch Reduction mittelst Eisenchlorürs**) bei der Anwesenheit meist bedeutender Mengen organischer Stoffe nicht anwendbar erschien. Da die Prüfung der betreffenden Wasser mittelst Jodkaliumstärkekleisters und Schwefelsäure die Anwesenheit salpetriger Säure erkennen liess, die quantitative Bestimmung der Letzteren aber mit übermangansaurem Kali bei Anwesenheit organischer Stoffe nicht zulässig war, so versuchte ich die Ermittelung des Gesammt-Gehaltes an Salpetersäure und salpetriger Säure auf nachfolgend beschriebene Weise, welche sowohl sehr befriedigende Uebereinstimmung der Resul-

*) Fresenius, Anl. z. quantit. Analyse, 5. Aufl., p. 429.

**) Ebendaselbst p. 426.

tate, als auch meist bedeutend grössere Mengen dieser Säuren ergab, als bei den oben erwähnten Methoden erhalten wurden.

2 Liter Wasser wurden unter allmählichem Zusatz von reinem übermangansaurem Kali bis zur bleibenden röthlichen Färbung auf circa 100 CC. eingedampft, in einen circa 500 CC. fassenden runden langhalsigen Kochkolben filtrirt und sammt dem Waschwasser in letzterem auf circa 250 CC. eingekocht. Um bei letzterer Operation das meist unvermeidliche Stossen zu verhindern genügt ein kleiner Zusatz von gefälltem kohlensaurem oder schwefelsaurem Baryt. *) Nach dem Erkalten wurde, im Falle diess nöthig, noch übermangansaures Kali bis zur lebhaften Rothfärbung und sodann verdünnte reine Schwefelsäure zugesetzt und bei mässiger Siedehitze langsam destillirt, während das die Destillationsproducte abführende Rohr dicht an dem Boden eines runden Kochkolbens ausmündete, in welchem in Wasser suspendirter kohlensaurer Baryt vorgeschlagen war. Diese Vorlage wurde durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt, und die Destillation so lange fortgesetzt, bis die Bildung dichter weisser Dämpfe das Uebergehen von Schwefelsäure erkennen liess. Vor dem Unterbrechen der Destillation muss selbstredend die Vorlage soweit zurückgezogen werden, dass die darin ausmündende Röhre das Destillat nicht mehr berührt. Letzteres (nach dem Erkalten und Absitzen-Lassen, welches in Folge des gebildeten schwefelsauren Baryts oft 6 bis 8 Stunden dauerte), von dem unzersetzt gebliebenen kohlensauren und schwefelsauren Baryt abfiltrirt und mit Schwefelsäure gefällt, ergibt die dem Salpetersäure- und Chlor-Gehalt des Wassers entsprechende Menge schwefelsauren Baryt, aus welchem sich nach Abzug der dem bereits ermittelten Chlor-Gehalt äquivalenten Menge desselben Salzes die gesuchte Salpetersäure berechnen lässt. Da durch den Zusatz von übermangansaurem Kali ausser der Zerstörung der organischen Stoffe auch die Ueberführung der sal-

*) Durch den Zusatz von gefälltem, aber nicht getrocknetem oder geglühtem kohlensaurem oder schwefelsaurem Baryt wird gleichzeitig der ruhige Gang der nachfolgenden Destillation bedingt, welche ohne diesen Zusatz durch das meist unvermeidliche heftige Stossen oft unausführbar wird. Sämmtliche Destillationen bei circa 40 Analysen wurden in einem und demselben dünnwandigen Kochkolben direct über der Lampe ohne jeden Unfall, Ueberspritzen oder Zurücksteigen der vorgeschlagenen Flüssigkeit, ausgeführt. Es dürfte sonach der genannte Zusatz in vielen entsprechenden Fällen zur Vermeidung des so störenden Stossens zu empfehlen sein.

petrigen Säure in Salpetersäure bewirkt wurde, so entsprach das Resultat der Gesammt-Menge beider Säuren, wobei natürlich NO_3 als NO_5 in Rechnung kam. Da nach Wöhler*) beim Behandeln von Ammoniak mit übermangansaurem Kali salpetrige Säure gebildet wird, so könnte hierdurch die Genauigkeit der Methode beeinträchtigt werden und wurde daher, um die Grösse des Einflusses dieser Reaction festzustellen, eines der Wasser, bei welchem die qualitative Prüfung eine ziemlich starke Ammoniak-Reaction zeigte, in der Weise behandelt, dass das Eindampfen desselben ohne Zusatz von Chamäleon und zwar zuletzt in einem Kolben durch Kochen unter Zusatz von reiner Kalilauge bewirkt wurde. Die so von Ammoniak befreite Flüssigkeit mit Chamäleon versetzt, filtrirt und wie oben behandelt ergab nur so geringe Differenzen gegen die ohne jene Vorsichtsmaassregeln erhaltenen Resultate, dass hieraus kein Bedenken gegen diese Methode abzuleiten sein dürfte.

Um endlich Belege für die Zuverlässigkeit der beschriebenen Bestimmungsweise zu gewinnen, wurde in einer wässrigen Lösung von reinem Chlorbaryum und reinem salpetersaurem Baryt der Gehalt an beiden Salzen zusammen durch Fällen einer abgemessenen Menge derselben mit Schwefelsäure bestimmt. 100 CC. der Lösung ergaben bei 3 Bestimmungen:

1,7211 Grm. schwefelsauren Baryt.
1,7196 „ „ „
1,7190 „ „ „

zusammen 5,1597, also im Mittel 1,7199 Grm.

Nach dem Destilliren mit Schwefelsäure in der beschriebenen Weise resultirten bei 5 Versuchen aus 100 CC.

1,7302 Grm. schwefelsaurer Baryt
1,7393 „ „ „
1,7378 „ „ „
1,7299 „ „ „
1,7387 „ „ „

zusammen 8,6758, also im Mittel 1,7352 Grm.

Differenz 0,0153 oder 1,53 Proc. und würde, da 1 schwefelsaurer Baryt circa 1/3 Chlor und circa 1/2 Salpetersäure entspricht, die Bestimmung beider zusammen um ca. 0,65

*) Chem. Centralbl. 1866. p. 63. Will's Jahresber. d. Chem. 1865. p. 150.

Proc. zu hoch ausfallen, welche Erscheinung möglicherweise darin ihre Erklärung finden dürfte, dass kohlensaurer Baryt in einer Lösung von Chlorbaryum und salpetersaurem Baryt leichter löslich ist, als in Wasser, worüber weitere Ermittlungen vorbehalten bleiben.

Ob nun der hier in Breslau gefundene, meist so auffallend hohe Gehalt an salpetersauren Salzen im Brunnenwasser lediglich in den allerdings abnormen örtlichen Verhältnissen zu suchen ist, oder ob hieran die betreffende Bestimmungsmethode einigen Antheil hat, wage ich nicht zu entscheiden, jedenfalls aber bestätigt sich hier die auch von Fresenius ausgesprochene Ansicht*), dass die Salpetersäure-Mengen im Brunnenwasser meist viel bedeutender sind, als man bisher annahm, und die daraus hervorgehenden Fehlerquellen bei Bestimmung der organischen Stoffe aus dem Verluste beim Glühen des Gesammt-Rückstandes oft sehr unterschätzt werden.

Breslau, im März 1867.

Ueber die Ermittelung des Alauns im Weine und über die künstliche Färbung desselben.

Von

Giuseppe Romei und **Fausto Sestini** **).

Bei Gelegenheit einer Weinuntersuchung fanden wir, dass die gewöhnlichen Methoden, Alaun im Weine nachzuweisen, nicht zweckentsprechend sind; wir sahen uns daher veranlasst, Untersuchungen anzustellen, um womöglich eine bessere aufzufinden. Ehe wir jedoch zur Beschreibung der von uns vorgeschlagenen Methode übergehen, wollen wir kurz die Gründe angeben, aus denen die bisher üblichen verlassen werden müssen.

Ein Verfahren besteht darin, dass man den Wein zur Trockne verdampft, calcinirt und den Rückstand mit Salzsäure oder Salpeter-

*) Diese Zeitschrift V, p. 23.

**) Von den Verfassern mitgetheilt; aus dem Italienischen übersetzt von der Redaction.

säure aufnimmt. Die saure Lösung wird filtrirt und dann mit Ammoniak übersättigt. Da nun aber ausser Thonerde auch Magnesia, Eisenoxyd und Phosphorsäure in dem Aschenrückstand vorhanden sind, so gehen diese Körper in die saure Lösung über und werden durch das Ammoniak aus derselben ausgefällt, weshalb der Niederschlag nicht bloss aus Thonerde, sondern auch aus phosphorsaurer Ammonmagnesia, Eisenoxyd u. s. w. besteht. Man könnte nun irrthümlicher Weise den erhaltenen Niederschlag für Thonerde ansehen, während diese, wie wir später sehen werden, wenigstens grossentheils in der Flüssigkeit zurückbleiben kann. — Manche rathen, den zu untersuchenden Wein mit Bleiessig zu behandeln, den Bleiüberschuss mit Schwefelwasserstoff zu fällen, zu filtriren und dann mit Ammoniak bis zu entschieden alkalischer Reaction zu versetzen. Diese Methode bietet fast die nämlichen Schwierigkeiten dar wie die erste, und entspricht also dem Zwecke des Analytikers nicht; wollte man dieselbe dennoch adoptiren, so könnte man, um die lästige Anwendung des Schwefelwasserstoffes zu vermeiden, den Ueberschuss des Bleisalzes ohne allen Nachtheil mit Schwefelsäure ausfällen.

Das Verfahren, den Wein mit Chlor zu entfärben und dann mit Ammoniak zu fällen, liefert gewöhnlich einen aus phosphorsauren Salzen, Eisenoxyd und Thonerde gemengten Niederschlag und ist überdiess langwierig, beschwerlich und unbequem.

Prof. G. Orosi schlägt vor, den Wein zum Kochen zu bringen, kohlensaures Ammoniak im Ueberschusse und dann Ammoniak zuzufügen. Durch den Zusatz des letzteren bildet sich ein flockiger Niederschlag, der zugleich mit dem durch das kohlensaure Ammon hervorgebrachten gesammelt und unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure geglüht wird. Man nimmt nun den Rückstand mit Salzsäure oder Salpetersäure auf und behandelt ihn, um die Thonerde zu fällen, von Neuem mit Ammoniak. Aber auch bei dieser Verfahrungsweise fallen, nach demselben Autoren (Dizionario di scienze, industrie, arti, etc. Livorno 1862), ausser Thonerde phosphorsaure Ammon-Magnesia und Eisenoxyd nieder, und sie ist demnach auch nicht zweckentsprechend, wenn man die Thonerde zu isoliren beabsichtigt.

Aus diesen kurzen Betrachtungen ergibt sich, dass die bis jetzt zur Ermittelung des Alauns im Weine angewandten Methoden alle an dem erheblichen Mangel leiden, dass sie die Thonerde mit andern Körpern (Phosphorsäure, Magnesia und Eisenoxyd) vermengt liefern, welche die Menge der gesuchten Substanz vermehren und überdiess zu dem

Irrthume verleiten können, den aus phosphorsauren Salzen bestehenden Niederschlag für Thonerde zu halten.

Ausser den erwähnten ist uns jedoch noch ein anderer, sehr erheblicher Uebelstand aufgestossen, dessen unseres Wissens bis jetzt noch Niemand, wenigstens mit Rücksicht auf die Ermittelung, mit der wir uns beschäftigen, Erwähnung gethan hat *). Wenn man zu einer Alaunlösung, selbst einer concentrirten, Ammoniak setzt, kann es, wenn das Fällungsmittel nicht vorsichtig zugefügt wird, vorkommen, dass keine Trübung entsteht, wie diess auch von Anderen angegeben worden, denn das Ammoniak löst das Thonerdehydrat leicht auf und wenn man daher nicht vorsichtig operirt, kann man bei Prüfung von Flüssigkeiten, welche ein Thonerdesalz in mässiger Menge enthalten, die Thonerde ganz übersehen.

Nachdem wir alle diese Uebelstände constatirt hatten, lag nichts näher, als dass bei uns der Wunsch entstand, einen anderen Weg zu ermitteln.

Zuerst versuchten wir es, die Dialyse anzuwenden; aber bald überzeugten wir uns davon, dass wir vermittelst derselben die erwarteten Resultate nicht erhalten würden. In der That war die Alaunmenge, welche in 24 Stunden durch den Dialysator ging, sehr unbedeutend und stand sicher in keinem Verhältnisse zu der von uns dem Weine zugesetzten. Zudem fanden sich in dem Dialysate auch die anderen im Weine enthaltenen Salze und ein grosser Theil der organischen Substanzen, weshalb man immer wieder auf das Calciniren und die nachherige Anwendung von Ammoniak zurückkommen musste. Gewonnen war somit nichts, da es nicht gelungen war, den Alaun durch die Dialyse von anderen Salzen, namentlich den phosphorsauren, zu scheiden, welche sich so schwer von der Thonerde in reinem Zustande trennen lassen.

Unter den bekannten Methoden blieb uns also nur noch die von Lassaigne übrig; aber bedenkt man, wie viele Substanzen im Weine enthalten sind, so bemerkt man leicht, wie auch diese zu irrigen Folgerungen führen könne und dass man daher bei ihrer Anwendung sehr vorsichtig zu Werke gehen muss, oder sie höchstens als erstes Erkennungsmittel gebrauchen kann.

---

*) In Betreff der Löslichkeit des Thonerdehydrates in Ammoniak vergl. meine Anleit. zur quant. Analyse, 5. Aufl., p. 136. R. F.

Im Folgenden theilen wir nun die von uns vorgeschlagene Methode mit, von deren Genauigkeit wir uns durch wiederholte Versuche überzeugt haben.

Man calcinirt einen Theil des Weines und nimmt den Rückstand mit Salzsäure oder Salpetersäure auf, filtrirt und setzt dem Filtrate Aetzkali im Ueberschusse zu. Hierauf kocht man eine Zeit lang, filtrirt nochmals und behandelt nach dem Erkalten mit Chlorammonium. In dem Maasse, wie dasselbe zu der Lösung gesetzt wird, bildet sich, wenn im Weine Alaun vorhanden war, ein flockiger Niederschlag mit den der Thonerde eigenthümlichen Kennzeichen. Anstatt Kali würde man auch Ammoniak anwenden können, und es genügt alsdann, die Flüssigkeit stark zu schütteln, zu filtriren, zu kochen und erkalten zu lassen, um den Ueberschuss des Alkali auszutreiben. Es setzt sich dann, während das Ammoniak entweicht, die von demselben in Lösung erhaltene Thonerde ab und kann an den ihr eigenthümlichen Kennzeichen erkannt werden. Mit Hülfe des angegebenen Verfahrens kann man den Alaun in einem Weine entdecken, der nur ein Tausendstel und selbst noch weniger enthält.

Wirklich gelang es uns bei gleichzeitiger Anstellung eines Controleversuches mit demselben Weine, dem kein Alaun zugesetzt worden war, den Alaun in dem Theile nachzuweisen, welchem wir 20 Centigramme auf ein Liter zugesetzt hatten, und zwar schon bei Anwendung von nur 250 CC.

Der Hergang bei diesem Verfahren ist sehr einfach. Durch das Alkali werden die phosphorsauren Salze der Erden, das Eisenoxyd und die Thonerde ausgefällt, aber letztere löst sich, namentlich beim Erkalten, in dem Kali, das jedoch auch etwas Phosphorsäure auflösen wird. Durch den Zusatz des Chlorammoniums fällt schliesslich die Thonerde als Hydrat und theilweise als phosphorsaures Salz nieder. Da aber die Phosphorsäure im Weine nur in geringer Menge vorkommt, so kann man sie bei einer qualitativen Untersuchung ausser Acht lassen und selbst bei einer quantitativen, wenn es sich nicht um eine höchst genaue Analyse handelt.

Denn wollte man die Thonerde ganz genau bestimmen, so müsste man, um sicher zu sein alle Phosphorsäure abzuscheiden, zu dem Verfahren von Fresenius oder Wackenroder greifen, welches bekanntlich darin besteht, dass man die Phosphorsäure mit kohlensaurem Baryt fällt.

Es bleibt uns jetzt noch übrig, einige Worte über die künstliche Färbung des Weines, besonders mit einem Decocte von Campesche- oder Brasilienholz, zu sagen.

Wird dem Weine einer der angegebenen Farbstoffe zugesetzt, so bekommt er immer einen etwas widerlichen Geschmack und einen Stich in's Gelbliche, der den Betrug auf den ersten Blick erkennen lässt. Um die Frage auch analytisch zu entscheiden, haben wir Versuche angestellt mit reinem Wein und mit solchem, dem wir ein Decoct von Campescheholz oder einen Brasilienholzaufguss zugesetzt hatten. Wir überzeugten uns, dass der Zusatz mit den von den Autoren angegebenen Mitteln — Bleiessig, Alkali, kohlensaure Alkalien, Gerbsäure und Gelatine — nicht nachzuweisen ist. Und diess ist nicht zu verwundern, denn wenn auch die Farbstoffe des Weines und die des Campescheholzes u. s. w. allein mit den angegebenen Reagentien verschiedene Färbungen liefern, so findet diess doch nicht mehr statt, wenn sie vermischt werden.

Da ausserdem der Farbstoff der Weine von Land zu Land und so zu sagen von Weinberg zu Weinberg wechselt, so kann man nach einer blossen Modification der Farbe, die ebensogut in der Natur des dem Weine eigenthümlichen Farbstoffes begründet sein kann, nicht über den Betrug aburtheilen.

Das beste Mittel zur Entdeckung des Betrugs, wenigstens bei mit Campesche- oder Brasilienholzaufguss gefärbten Weinen ist folgendes: Man unterwerfe ein halbes Liter des verdächtigen Weines der Dialyse. Ist der Wein ein natürlicher, so hat die äussere Flüssigkeit nach einigen Stunden eine rosenrothe Färbung angenommen, war dagegen Campesche- oder Brasilienholz-Decoct zugesetzt, so ist die Farbe der äusseren Flüssigkeit eine gelbe. Ueberdiess erhält man bei Prüfung der äusseren Flüssigkeit mit einer Säure oder mit Bleiessig so deutliche Kennzeichen, dass sie vortrefflich zur Erkennung des Farbstoffes benutzt werden können. In der nächstehenden kleinen Tabelle verzeichnen wir die Resultate, welche wir bei unseren Versuchen mit reinen und künstlich gefärbten Weinen erhalten haben.

	Mit Bleiessig.	Mit Schwefelsäure.
Reiner dialysirter Wein	dunkelbläulichgraue Farbe	violettroth
Mit Campecheholz gefärbter Wein	dunkelblaue Farbe	schwach rosenfarbig
Mit Brasilienholz gefärbter Wein	weinrothe Farbe	schwach rosenfarbig.

Ueber die Trennung der Oxyde, welche aus einer freie Salzsäure enthaltenden Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden.

Von

Julius Thomsen,

Professor der Chemie an der Universität Kopenhagen. *)

Die Trennung der Oxyde, welche von Schwefelwasserstoff in einer freie Salzsäure enthaltenden Lösung nicht niedergeschlagen werden, bietet im Gange der qualitativen Analyse immer einige Schwierigkeiten dar, selbst wenn die Lösung nur die am häufigsten vorkommenden Körper enthält.

Diese Schwierigkeiten, die besonders durch die Anwesenheit von Phosphorsäure, Chromsäure oder Chromoxyd bedingt erscheinen, werden durch die Methode, welche ich im Folgenden auseinandersetzen will, völlig beseitigt.

Nehmen wir an, die Flüssigkeit enthalte ausser Kali und Natron die Oxyde des Eisens, Aluminiums, Chroms, Zinks, Nickels, Kobalts

*) Von dem Verfasser mitgetheilt; aus dem Französischen übertragen von der Redaction.

und Mangans, sowie Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia. Um nun die 11 letzten Oxyde zu trennen, verfährt man folgendermaassen.

Nachdem man die Metalle, deren Schwefelverbindungen aus überschüssige Salzsäure enthaltenden Flüssigkeiten fällbar sind, mit Schwefelwasserstoff gefällt hat, kocht man das Filtrat mit Salpetersäure oder etwas chlorsaurem Kali.

Die Lösung, in der das Eisen und Chrom als Oxyde, das Mangan als Oxydul enthalten sind, wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, welche den Baryt und Strontian und, je nach Umständen, den Kalk in Form schwefelsaurer Salze abscheidet.

Man fällt dann das Eisen und die Thonerde als phosphorsaure Salze, indem man zu dem Filtrate essigsaures Natron im Ueberschuss, Essigsäure und phosphorsaures Natron setzt. Diese Fällung muss in der Kälte vorgenommen werden, denn dann fallen Eisen und Thonerde völlig aus, ohne dass Phosphate der anderen Basen mit niedergerissen werden, weil diese sämmtlich, mit Einschluss des phosphorsauren Chromoxydes, in einer kalten hinreichend verdünnten Lösung von Essigsäure löslich sind, während beim Erhitzen der Niederschlag auch dreibasisch phosphorsaure Salze des Chroms, Zinks und Mangans enthält. Man bedient sich mit Essigsäure versetzten phosphorsauren Natrons, damit sowohl in der Lösung als auch im Fällungsmittel freie Essigsäure vorhanden ist.

Nachdem so Eisen und Thonerde abgeschieden sind, leitet man Schwefelwasserstoff ein, um das Zink als Schwefelzink zu fällen.

Man filtrirt und neutralisirt das Filtrat fast völlig mit kohlensaurem Natron und leitet wieder Schwefelwasserstoff ein. Kobalt und Nickel scheiden sich aus, und wenn man nur eine Spur freier Essigsäure in der Lösung gelassen hat, so enthält der Niederschlag kein Mangan.

Man filtrirt dann und kocht die Lösung mit unterchlorigsaurem Natron. Dadurch werden Chrom und Mangan oxydirt und letzteres schlägt sich als Hyperoxyd vollständig nieder, während die gebildete Chromsäure in Lösung bleibt.

Der Niederschlag wird mit wenig warmer Essigsäure ausgewaschen, wodurch er von Kalk und Magnesia, die möglichenfalls mit niedergefallen sein können, befreit wird. Nachdem man dann den Kalk durch oxalsaures Ammon abgeschieden hat, fügt man zum Filtrate Chlorammonium, Ammon und phosphorsaures Natron und erhält so die Magnesia in Form phosphorsaurer Ammon-Magnesia.

Es ist jetzt nur noch das Chrom in Lösung und zwar als Chromsäure, die schon an ihrer gelben Farbe in der von dem Manganhyperoxyd abfiltrirten Flüssigkeit zu erkennen ist. Ausserdem kann man sie leicht mit Hülfe eines Bleisalzes nachweisen, denn das chromsaure Bleioxyd ist immer an seiner Farbe kenntlich, selbst wenn in dem Niederschlage, der übrigens auch andere Bleisalze enthalten kann, nur Spuren davon vorhanden sind.

Diese Methode bietet also das Eigenthümliche, dass man fortwährend mit einer freie Essigsäure enthaltenden Flüssigkeit operirt, und trennt das Eisen und die Thonerde von den anderen Oxyden durch Fällen mit phosphorsaurem Natron aus einer essigsauren Lösung. Ausserdem bietet sie die Vortheile, dass der Gang der Analyse immer derselbe ist, dass die verschiedenen vorhandenen Körper nach einander in derselben Lösung gefällt werden, dass sie sich sogleich erkennen lassen, ohne dass man genöthigt ist, andere Versuche anzustellen, und dass man sie alle, mit Ausnahme des Kalks, jedesmal in einem einzigen Niederschlage erhält. Endlich nähert sie sich den in der quantitativen Analyse angewandten Methoden sehr und empfiehlt sich durch ihre Genauigkeit.

Ueber eine neue Reaction des arsensauren Eisenoxyds.

Von

Dr. G. Lunge.

Zur Analyse eines Arsenkieses aus Cornwall, in welchem ich Silber vermuthete und wo möglich schon auf nassem Wege nachweisen wollte, behandelte ich 2 — 3 Grm. des fein gepulverten Erzes mit rauchender Salpetersäure ohne Zusatz von Salzsäure, dampfte zur Trockne ab und nahm den Rückstand wieder mit etwa 10 CC. Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure auf. Die abfiltrirte Lösung hat sich bis jetzt (seit 14 Tagen) in der Kälte vollkommen klar gehalten, zeigt aber folgende merkwürdige Reaction.

Als ihr Wasser zugesetzt wurde, um sie auf einen zur Einleitung von Schwefelwasserstoff hinreichenden Verdünnungsgrad zu bringen, entstand, nachdem der Wasserzusatz eine gewisse Grenze erreicht hatte,

eine Trübung, und bei noch weiterer Verdünnung fiel ein dicker, weisslich gelber Niederschlag, welcher auch beim Erhitzen der Lösung nicht wieder gelöst wurde. Im Gegentheil, die ursprüngliche concentrirte Lösung trübt sich, wenn sie bis nahe zum Kochen erhitzt wird, und lässt einen ähnlichen, anscheinend etwas intensiver gelben Niederschlag fallen, welcher beim Erkalten bleibt, während, wie gesagt, die concentrirte Lösung in der Kälte ganz unverändert klar bleibt. Die davon abfiltrirte Lösung, mit mehr Wasser verdünnt und zum Kochen erhitzt, scheidet eine fernere Menge Niederschlag aus und so geht das fort, bis beinahe alle Arsensäure aus der Lösung entfernt ist. Beide Niederschläge, der durch Verdünnung und der durch Erhitzen entstandene, zeigen ganz dieselben Reactionen. Sie lösen sich in der Flüssigkeit wieder bei Zusatz von Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure, aber nicht von Essigsäure; im Gegentheil, der Zusatz von concentrirter Essigsäure zu der concentrirten ursprünglichen Lösung bringt sofort den Niederschlag hervor. Nach vollkommenem Auswaschen untersucht, zeigte sich derselbe lediglich aus arsensaurem Eisenoxyd bestehend. Auch nach dem Trocknen löst sich dasselbe schnell in Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure, auch nicht in Ammoniak; das letztere scheint ihm jedoch Arsensäure zu entziehen, da er sich röthlich färbt. Um sein Verhalten ganz klar zu stellen, wurde etwas Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. mit arsensaurem Eisenoxyd (dem gewaschenen und getrockneten Niederschlage von oben) so viel als leicht thunlich gesättigt, und dann vorsichtig trockenes kohlensaures Natron zugesetzt; nach jedem Zusatze wurde das Probirrohr erhitzt, sein Inhalt blieb aber lange Zeit ganz klar; es wurde dann abgekühlt, eine neue Portion Soda zugesetzt, wieder erhitzt und so fort. Endlich, als der durch Soda anfangs entstehende Niederschlag sich nur langsam aufgelöst hatte, die Flüssigkeit aber noch stark sauer reagirte, entstand beim Erhitzen wieder der früher erhaltene Niederschlag und die Flüssigkeit verhielt sich überhaupt ganz wie die Lösung, mit welcher ursprünglich operirt worden war. Es mussten mehrere Tropfen Salpetersäure zugesetzt werden, ehe sich der Niederschlag wieder auflöste. Es ist ganz klar, dass in diesem Zeitpunkte nur freie Arsensäure vorhanden war, ein Verhältniss, welches bei meiner ersten Lösung zufällig eingetreten war, in Folge der beträchtlichen Quantität Materials und des geringen Säurezusatzes. Man muss demnach das Verhalten des arsensauren Eisenoxydes dahin charakterisiren: Es ist unbedingt löslich in den starken Mineralsäuren, aber in Arsensäure selbst nur bei grosser Concentration

der Lösung und wenn dieselbe nicht erhitzt worden war; sowohl durch Verdünnung als durch Erhitzen wird es aus seiner Lösung in Arsensäure gefällt und löst sich auch nach dem Erkalten nicht wieder auf.

Da diese Reaction in den Handbüchern nicht erwähnt ist, und Anderen ebenso wie mir bei der Analyse aufstossen uud anfangs unerklärlich bleiben kann, so hielt ich es der Mühe werth sie hier mitzutheilen.

South Shields, 4. Juli 1867.

Ueber die sogenannte glasige Phosphorsäure.

Von

Emil Brescius in Frankfurt a. M.

Es kommt jetzt unter dem Namen „Acidum phosphoricum glaciale purissimum" ein in schöne, runde Stängelchen gegossenes Präparat im Handel vor, das vollkommen glasig ist. Man könnte aus diesem Namen schliessen, dass das Präparat die reinste einbasische Phosphorsäure sei und versucht sein, dasselbe auch zu analytischen Zwecken zu verwenden, würde aber dabei sehr fehl gehen, da es nur ein saures phosphorsaures Natron ist.

Schon Otto gibt in seinem Lehrbuche an, es scheine ihm als ob das Vorkommen einer gewissen Menge von Erdsalzen nöthig sei zur Gewinnung eines vollkommen festen und harten Phorphorsäureglases. Auch mir ist es nicht gelungen aus chemisch reiner, aus Phosphor bereiteter Phosphorsäure eine wirklich glasige darzustellen; das selbst durch starkes Rothglühen erhaltene Product aus derselben war immer biegsam und sehr klebrig. Da in dem erwähnten Präparate des Handels kaum bemerkbare Spuren von alkalischen Erden oder Erden nachgewiesen werden konnten, so lag es nahe, dasselbe auf einen Gehalt an Natron zu prüfen, und in der That fand sich darin in 100 Thln. eine Natronmenge, die circa 26 Thln. kohlensauren Natrons entspricht, oder, wenn man dasselbe als an die einbasische Phosphorsäure gebunden annimmt, 50 Thln. des wasserfreien Natronsalzes dieser Säure. Synthetische Versuche bewiesen, dass auch erst eine jener entsprechende

Menge zugesetzter reiner Soda ein dem im Handel vorkommenden gleiches Product liefert; wurde nur die Hälfte oder zwei Dritttheile zugesetzt, war es noch biegsam und klebrig. Vorstehendes bestätigt die Ansicht Otto's und zeigt, dass man von der reinen einbasischen Phosphorsäure, als einer wirklich glasartigen, nicht sprechen könne.

In Bezug auf die Bestimmung des Natrongehaltes in dem genannten Präparate (wobei es auf strengste Genauigkeit nicht ankam), bemerke ich beiläufig noch Folgendes.

Die abgewogene Probe wurde zunächst mehrere Stunden hindurch mit Salpetersäure gekocht und die Phosphorsäure dann durch in mässigem Ueberschusse zugesetztes essigsaures Bleioxyd ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Bleiüberschusse befreit. Man dampfte nun mit überschüssiger Schwefelsäure ein und führte den Rückstand durch Glühen in neutrales schwefelsaures Natron über. Bei Prüfung des Rückstandes auf Phosphorsäure ergab sich, dass derselbe nur eine Spur derselben enthielt.

100 Theile des untersuchten Präparates lieferten 35 Theile schwefelsaures Natron.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber das Myelin.

Von

C. Neubauer.

Im Jahre 1854 fand Virchow *) in verschiedenen normalen wie pathologisch veränderten Geweben eine eigenthümliche Substanz, die derselbe für identisch mit dem Nervenmark hielt und welcher er den Namen Myelin (Markstoff) beilegte. Es gelang Virchow, diese durch ihr mikroskopisches Verhalten ausgezeichnete Substanz in den Nerven, in dem kochend bereiteten wässerigen Auszug der Milz, in der Schilddrüse, im Dotter des Hühnereies, im Hoden des Stiers, im Sperma, das in Glaubersalzlösung gelegen, im Eiter, in kranken Lungen, in dem mit Alkohol gekochten Eierstock des Kalbes, in der Galle neben Cholesterin, in der klaren schleimigen Flüssigkeit einer Lebercyste nachzuweisen, und auch der von H. Meckel **) unter dem Namen „Speckstoff" in wachsartig degenerirten Drüsen aufgefundene Körper soll nach Virchow identisch mit seinem Myelin sein. Ganz besonders charakteristisch ist für das Myelin sein mikroskopisches Verhalten, es zeigt sich hier als eine zähflüssige Masse, die Formen annimmt, welche auf's Täuschendste Nervenröhren und ähnlichen Gebilden, sowie auch ganz besonders dem aus den Nervenscheiden ausgetretenen Inhalt derselben, gleichen. Aus dem chemischen Verhalten, welches Virchow ***) von dem Myelin angibt, lässt sich auf die Natur dieser Substanz kein Urtheil fällen. Das einzig Charakteristische sind die wunderbaren Quellungsformen, die das Mikroskop zeigt und deren Schönheit und Man-

*) Archiv f. pathal. Anat. Bd. 6, p. 562.
**) Annal. der Charité, Bd. 4, p. 269.
***) a. a. O.

nigfaltigkeit andere Forscher zu weiteren Untersuchungen anregen mussten. So fand denn Mettenheimer *) im Jahre 1858 das Myelin in gesunden wie cataractösen Krystalllinsen, besonders reichlich in der Speckleber eines Knaben. Ganz ausführliche Untersuchungen über das Vorkommen dieses merkwürdigen Körpers hat aber erst Beneke **) angestellt und zunächst mit Sicherheit nachgewiesen, dass die eigenthümlichen Myelinformen auch aus alkoholischen und ätherischen Auszügen von Pflanzentheilen gewonnen werden können. Ueberall wo Beneke Myelinformen entstehen sah, fand sich auch Cholesterin; so dass derselbe den Satz „Ohne Cholesterin kein Myelin" aufstellte. Es würde mich hier zu weit führen, wollte ich auf die weiteren, das Myelin betreffenden Untersuchungen Beneke's näher eingehen, eine wichtige Thatsache aber darf ich nicht unerwähnt lassen: Beneke ***) entdeckte bei dieser Arbeit zuerst das Vorkommen des Cholesterins im Pflanzenreich; er wies zuerst die weite Verbreitung dieses Körpers nach und sprach die hohe physiologische Bedeutung des Cholesterins mit Sicherheit aus. Die Arbeiten von Hoppe-Seyler †), das Auffinden des Cholesterins im Blute und die Betheiligung desselben bei der Bildung des Stroma's der rothen Blutkörperchen lieferten den thatsächlichen Beweis, wie richtig Beneke die physiologische Bedeutung dieses Körpers erkannt hatte. Der oben erwähnte Ausspruch Beneke's „ohne Cholesterin keine Myelinformen" blieb jedoch immer noch zweifelhaft und wurde namentlich durch die ausgezeichneten Arbeiten Liebreich's ††) „über die chemische Beschaffenheit der Gehirnsubstanz" und „über die Entstehung der Myelinformen" †††) erschüttert. Liebreich fand unter den Zersetzungsproducten seines Protagons, welches jetzt als ein Glycosid erkannt ist, Fettsäuren, Glycerinphosphorsäure und eine starke Basis, welcher er den Namen Neurin beilegte. Alle diese Zersetzungsproducte zeigen unter dem Mikroskope keine Myelinformen. „Mischt man aber," so fährt Liebreich *†) fort, „eine alkoholische Lösung von reinem Protagon mit den Fettsäuren

*) Correspondenzblatt des Vereins f. gemeinsch. Arb. Nr. 31, p. 467.
**) Studien über das Vork. von Gallenbestandtheilen etc. Giessen 1862.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 122, p. 249.
†) Medicinisch chemische Mittheilungen. Heft 1, p. 140.
††) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134, p. 29.
†††) Diese Zeitschrift Bd. 4, p. 173.
*†) a. a. O. p. 175.

zusammen, so erhält man unter dem Mikroskop mit Wasser nur runde Kugeln, die keine Myelinformen geben; aber nur ein geringer Zusatz von Neurin genügt, um die Formen auf das Eclatanteste hervorzubringen. Die einzig mögliche chemische Einwirkung, die die starke Basis hervorbringen kann, ist eine Verseifung mit den fetten Säuren, und so ist die Benetzung mit dem Protagon ermöglicht, das in diesen Tropfen der Neurinseife die bedeutende Quellung hervorbringt. — Die so erhaltenen Myelintropfen sind cholesterinfrei. Man kann anstatt des Neurins auch andere Basen, Natron, Kali etc. verdünnt anwenden und besonders Ammon bewirkt dieselben Formen. — Behandelt man Protagon 24 Stunden hindurch mit verdünnter Salzsäure, so erhält man einen phosphorfreien Körper, der dieselbe Quellung wie das Protagon zeigt, und mit Fettsäuren und Alkali dieselben Myelinformen hervorruft. Diese Myelinformen sind phosphorfrei. — Es geben also die Formen keinen Aufschluss über die chemische Substanz derselben, und es lässt sich a priori schliessen, dass Körper, die in Wasser quellen und in Fettsäuren leicht löslich sind, in der betreffenden Seife gelöst, diese Formen hervorbringen müssen, und ferner, dass das Cholesterin sowohl als der Phosphorgehalt nicht in unbedingtem Zusammenhang mit diesem Quellungsphänomen stehen.“ Durch diese Beobachtungen Liebreich's ist das Myelin aus der Reihe der chemischen Formen gestrichen und in das Gebiet der physikalischen Phänomene verwiesen. Hat Liebreich auf der einen Seite den Satz „ohne Cholesterin kein Myelin“ angegriffen, so vermuthet er auf der anderen doch immer noch einen Zusammenhang zwischen dem Protagon und dem Myelin, denn er schliesst seine Arbeit mit den Worten: „Aus dem Angeführten geht hervor, dass die mikroskopische Beobachtung aus den Myelinformen zwar keinen sicheren Schluss über das Vorhandensein des Protagons zulässt; mit Wahrscheinlichkeit wird sich aber überall dort, wo die Myelinformen erwiesen, das Protagon auf chemischem Wege darstellen lassen.“ —

Wiederholt man Liebreich's Versuche mit reinem, krystallisirtem Protagon, Oelsäure und Ammon in der Art, dass man auf dem Objectträger eine Spur Protagon mit einem Tröpfchen Oelsäure befeuchtet, mit einem Deckgläschen bedeckt und darauf von der Seite Ammon zutreten lässt, so wird man bemerken, dass das Protagon sich wenig oder gar nicht verändert, während die Myelinformen massenhaft und von wunderbarer Schönheit und Mannigfaltigkeit auftreten. Ja, lässt man das Protagon ganz fort, bringt man einfach ein kleines Tröpfchen Oelsäure auf den Objectträger, bedeckt mit einem nicht zu kleinen

Deckgläschen und lässt darauf seitwärts Ammon zutreten, so werden die Myelinformen sofort in derselben Schönheit und Mannigfaltigkeit auftreten. Die allmähliche Entwickelung dieser Formen gehört unzweifelhaft zu den interessantesten mikroskopischen Erscheinungen, die lange den Beobachter fesseln kann. Im polarisirten Lichte glänzen die Formen, wenn man ein Gypsblättchen zu Hülfe nimmt, in den prachtvollsten Farben.

Diese meine Beobachtung, die Entstehung der Myelinformen aus Oelsäure und Ammon, habe ich seiner Zeit Herrn Virchow *) mitgetheilt und den Ausspruch gethan, dass zur Erzeugung derselben weder Cholesterin, wie Beneke vermuthet, noch Protagon, wie Liebreich glaubt, nothwendig sei, und dass das Myelin keine chemische Form, sondern ein physikalisches Phänomen sei, welches unzweifelhaft auf sehr mannigfaltige Weise hervorgerufen werden könnte. — Diese letzte Vermuthung sollte bald eine Bestätigung finden, denn Beneke **) machte die interessante Beobachtung, dass Cholesterin in reinem Seifenwasser unter Bildung von Myelinformen aufquillt. Versetzt man nach Beneke reines Cholesterin mit Seifenwasser (30—45 Mgrm. gewöhnliche Seife in 3 CC. destillirtem Wasser), so entwickelt es in kurzer Zeit unter dem Mikroskop die schönsten Myelinformen. Sehr schön gelingt der Versuch, wenn ein mit der stärkeren Seifenlösung versetztes Präparat einige Stunden liegen bleibt und dann mit einem Tropfen Wasser benetzt wird.

Nach diesem in der That leicht und schön gelingenden Versuch tritt Beneke ***) zunächst der Liebreich'schen Ansicht, nach welcher die Quellungserscheinungen mit dem Cholesterin nicht im unmittelbaren Zusammenhange stehen, entgegen, und ausserdem bezweifelt derselbe die Reinheit der von mir angewandten Oelsäure, in derselben noch Cholesterin vermuthend. In Beneke's Cholesterinversuch, bei welchem ein Minimum von Cholesterin genügt, um die Formen noch massenhaft erscheinen zu lassen, ist wohl ohne allen Zweifel das Cholesterin die formenbildende Substanz, und gleichfalls stimme ich Beneke darin bei, dass seifenartige Verbindungen die Vermittler sind, wodurch das Cholesterin gelöst und durch das Blut und die Ernährungssäfte hindurchgeführt wird. Allein dass in allen Myelinformen

*) Archiv f. pathal. Anat. Bd. 36, p. 303.
**) Archiv f. wissensch. Heilk. Bd. 2, p. 379.
***) Ebendaselbst 1867. p. 295.

unbedingt Cholesterin enthalten sein soll, kann ich auch jetzt noch nicht zugeben. Beneke's Bedenken über die Reinheit meiner Oelsäure forderten aber zu neuen Versuchen auf, deren Resultate ich im Folgenden mittheilen will.

Zur Darstellung der Oelsäure benutzte ich Mandelöl, in welchem nach den Untersuchungen von Lindermeyer *) unzweifelhaft Cholesterin vorkommt. Das Oel wurde mit Natronlauge verseift, der klare Seifenleim mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedenen Fettsäuren mit Bleioxyd in die Bleisalze übergeführt. Aus diesen wurde mit Aether das ölsaure Bleioxyd ausgezogen, letzteres mit Salzsäure und Aether zersetzt und so die rohe Oelsäure gewonnen. Diese wurde in zweifacher Weise gereinigt. Ein Theil wurde durch einen starken Ueberschuss von Ammon gelöst und darauf nach dem Verdünnen mit Wasser durch Chlorbaryum ölsaurer Baryt gefällt. Der ausgewaschene und getrocknete ölsaure Baryt wurde mit grossen Mengen Weingeist von 63 % nach und nach in der Kochhitze gelöst (eine sehr langwierige Operation) und das nach dem Erkalten herauskrystallisirte Salz aus neuen Mengen Weingeist ein- bis zweimal umkrystallisirt. Der so erhaltene reine ölsaure Baryt stellt ein blendend weisses, aus kleinen glänzenden Krystallschuppen bestehendes Pulver dar. Durch Zersetzung mit Salzsäure und Aether wurde endlich reine, wasserhelle Oelsäure gewonnen. — Eine andere Portion der rohen Oelsäure wurde mit Kali verseift und die stark verdünnte wässerige Lösung wiederholt mit Aether geschüttelt. Schliesslich wurde die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und die wieder abgeschiedene Oelsäure mit Aether aufgenommen. Beide nach den angegebenen Methoden erhaltenen Säuren lieferten die herrlichsten Myelinformen und zwar besonders schön und leicht in folgender Weise: Auf das Objectgläschen bringt man ein kleines Tröpfchen Oelsäure und gibt mit einem spitzen Glasstäbchen ein etwa gleich grosses Tröpfchen Ammon hinzu. Es bildet sich jetzt beim Mischen eine weissliche, schmierige Masse, die mit einem Deckgläschen überdeckt die schönsten Myelinformen gibt, sobald man von der Seite einen Tropfen Wasser hinzutreten lässt. Allein auch nach der oben beschriebenen Methode, durch directe Berührung von Oelsäure mit Ammon, treten die Formen hervor, jedenfalls wird man bei einiger Uebung auf dem einen oder anderen Wege bald zum Ziele gelangen. Allein man kann mir trotz aller Mühe, die ich auf die Darstellung der Oel-

*) Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins Inaug. Diss. Tübingen 1863.

säure verwandte, immer wieder den Einwurf machen, dieselbe könne noch Spuren von Cholesterin enthalten, und ich sehe keine Möglichkeit, das Gegentheil durch den Versuch mit Sicherheit zu beweisen. Ich gab daher die weiteren Arbeiten mit der Oelsäure auf und suchte nach anderen Körpern, bei denen die Anwesenheit des Cholesterins von vorneherein ausgeschlossen war. Am meisten versprechend schienen mir die höheren Glieder der flüchtigen Fettsäuren, die wenigstens in ihrem Aeusseren manche Aehnlichkeit mit der Oelsäure haben, und ein sehr passendes Material dieselben für den fraglichen Zweck zu erhalten. war unzweifelhaft der bei der Destillation der Weinhefe gewonnene sog. Oenanthäther *).

Herr Dr. Fischer **) hat auf meine Veranlassung den fraglichen Aether im hiesigen Laboratorium einer sehr gründlichen Untersuchung unterworfen und mit absoluter Sicherheit darin das Vorkommen von geringen Mengen eines Caprylsäure- und grossen Mengen eines Caprinsäureäthers nachgewiesen. Von dieser Arbeit, deren Einzelnheiten ich hier übergehe, besitze ich noch sämmtliche Präparate in einem durch die Elementaranalyse verbürgten Zustande der Reinheit. Ich hatte mich nicht getäuscht, sowohl die Caprylsäure wie auch die Caprinsäure sind zur Darstellung der Myelinformen ausgezeichnet geeignet. Man verfährt dabei in folgender Weise: Einen Tropfen einer Lösung der reinen Säure in überschüssigem Ammon, lässt man auf dem Objectgläschen verdunsten, bedeckt den weissen Rückstand mit einem Deckgläschen und lässt von der Seite einen Tropfen Wasser zutreten. Bei der Caprinsäure kann man den Rückstand auch gleich mit einem Tropfen Wasser befeuchten und dann erst das Deckgläschen darauflegen. Fast in demselben Augenblick beginnt die Bildung der Myelinformen und bald ist das ganze Sehfeld damit bedeckt. Diese Formen gleichen in jeder Beziehung den aus der Oelsäure mit Ammon und den aus dem Cholesterin mit Seifenwasser dargestellten. Unterschiede machen sich ausser in der Grösse (die aus dem Cholesterin erhaltenen sind meistens kleiner) in keiner Weise bemerkbar. Erwähnen muss ich hier jedoch, dass man den nach dem Verdunsten der Lösung gebliebenen Rückstand nicht allzulange an der Luft liegen lassen darf, ehe man zur Erzeugung der Myelinformen schreitet, denn genannte Säuren scheinen nur sehr lockere Verbindungen

*) Chemisches Centralblatt 1857. p. 56

**) Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 118, p. 307.

mit dem Ammon einzugehen, die an der Luft schliesslich wieder zersetzt werden. Wendet man concentrirte Lösungen an, so ist nach einer halben bis ganzen Stunde der Rückstand ausgezeichnet zu dem Versuch geeignet.

Zum Ueberfluss habe ich schliesslich noch aus chemisch reinem, rectificirtem, durch die Elementaranalyse geprüften Caprinsäure-Aethyläther nach der Zersetzung mit Kalilauge die Säure abgeschieden, und diese in der oben angegebenen Weise geprüft. Die prachtvollsten Myelinformen wurden auch hier massenhaft erhalten. Auf Grund dieser Versuche muss ich meinen früheren Ausspruch, dass das sog. Myelin keine chemische Form, sondern ein physikalisches Phänomen ist, in jeder Beziehung aufrecht erhalten, auch zweifle ich nicht, dass ausser den bis jetzt bekannten Körpern noch manche andere die charakteristischen Formen bei gleicher oder ähnlicher, vielleicht auch sehr verschiedener Behandlungsweise liefern werden.

Virchow's Myelin und Meckel's Speckstoff sind, so lange als für ihre Existenz keine weiteren Beweise als die mikroskopischen Formen beigebracht werden können, aus der Reihe der chemischen Stoffe zu streichen, und ebensowenig wie die Myelinformen die Anwesenheit der Oel-Caprin und Caprylsäure beweisen, kann aus ihrem Auftreten auf das Vorhandensein von Cholesterin oder Protagon geschlossen werden.

Beiträge zur gerichtlichen Chemie.

Von

R. Fresenius.

I. Quantitative Bestimmung des abgeschiedenen Giftes, insbesondere des Arsens.

Schon in der 1844 von L. von Babo und mir veröffentlichten Abhandlung: „Ueber ein neues unter allen Umständen sicheres Verfahren zur Ausmittelung und quantitativen Bestimmung des Arsens bei Vergiftungsfällen *)“ wird auf die Wichtigkeit hingewiesen, bei gericht-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 49. 307.

lich-chemischen Untersuchungen das Gift nicht nur nachzuweisen, sondern auch, soweit thunlich, seiner Menge nach zu bestimmen. Diese Ansicht war damals keineswegs die allgemein angenommene, wie man recht deutlich aus der Zusammenstellung der bis zum Jahre 1842 bekannt gewordenen Methoden zur Auffindung des Arsens in gerichtlichen Fällen ersehen kann, die in dem verdienstlichen Werkchen von Duflos und Hirsch „das Arsenik, seine Erkennung und sein vermeintliches Vorkommen in organischen Körpern, Breslau bei F. Hirt 1842" § 25—32 gegeben ist. Jetzt ist die Wichtigkeit einer wenn auch nur annähernden Gewichtsbestimmung eines aufgefundenen Giftes zu grösserer Geltung gekommen, vergleiche van Hasselt „Handbuch der Giftlehre", bearbeitet von Henkel 1. 93, — J. J. Otto „Anleitung zur Ausmittelung der Gifte", 3. Auflage, p. 3 u. Andere, — und wenn es auch auf den ersten Blick so scheint, als sei die Kenntniss des in einer Leiche noch vorhandenen Giftes ohne rechte Bedeutung, da man ja nicht wissen könne, ein wie grosser Theil des in den Körper gelangten durch Erbrechen etc. wieder entleert worden sei, so wird man doch bei tieferem Eingehen in die Sache finden, dass die annähernde Kenntniss des noch vorhandenen Giftes immer von Belang, oft aber zur Ermittelung des wahren Sachverhaltes absolut nothwendig ist.

Um die letzte Behauptung zu begründen, führe ich aus meiner Praxis die Resultate einer wichtigen gerichtlich-chemischen Untersuchung an, welche auch noch in anderer Beziehung manches Interessante bietet.

Am 28. Januar 1860 starb Johann Wirth zu Eschbach, nachdem er sich zuvor öfters unwohl befunden hatte. Da man damals der Meinung war, der Tod sei ein natürlicher gewesen, so wurde die Leiche begraben. Nach vier Jahren entstand in Folge von Aeusserungen des Schwiegersohnes von Joh. Wirth der Verdacht, der letztere könne vergiftet worden sein, und zwar war in diesen Aeusserungen auf die Wittwe des Verstorbenen als die Thäterin hingedeutet worden. — Die Wittwe wurde in Folge dessen verhaftet, die Leiche auf Antrag des Staatsanwaltes am 11. Februar 1864 ausgegraben und mir Herz und Leber, sowie Magen, Gedärme und Bauchfell, nicht minder Erde, welche oberhalb des Sarges und solche, welche unter dem Sarge gelegen hatte, zur Untersuchung auf Gifte, insbesondere auf Arsenik, übergeben.

1. Der Geruch des Magens, der Gedärme und des Bauchfelles war stark moderig. Magen und Gedärme konnten im Einzelnen nicht mehr sicher unterschieden werden, relativ wohlerhalten dagegen zeigte sich das Muskelfleisch sammt äusserer Bauchhaut. Die ganze Masse hatte etwas Weiches, sie war zum Theil weiss, fett- oder wachs-

artig. Arsenige Säure in Pulver fand sich nicht, wohl aber gelang es mir nach dem von v. Babo und mir angegebenen Verfahren aus der Hälfte der oben genannten Leichentheile 0,0035 Grm. reines Dreifach-Schwefelarsen abzuscheiden.

Dasselbe löste sich in Ammoniak klar. Die Lösung, mit etwas kohlensaurem Natron zur Trockne verdampft, lieferte einen Rückstand, von dem ein Theil mit Cyankalium und kohlensaurem Natron im langsamen Kohlensäurestrome erhitzt einen schönen und deutlichen Arsenspiegel gab.

2. Herz und Leber verbreiteten einen fauligen, widerlichen Geruch. Beide Organe waren ganz weich und liessen sich sehr leicht zerschneiden; ihre Farbe war dunkelbraun. Kleinere beigemengte mehr hautartige Stücke waren schwarz. — Aus der Hälfte dieser Organe wurden nach der oben genannten Methode 0,047 Grm. reines Dreifach-Schwefelarsen erhalten.

3. Da sich arsenige Säure in fester Form (in Stückchen oder Pulver) nicht gefunden hatte, und das ang wandte Verfahren die Verbindungsform, in welcher das Arsen vorhanden war, nicht erkennen liess (denn beim Behandeln mit Salzsäure und chlorsaurem Kali geht ja das Arsen aller Arsenverbindungen in Arsensäure über), hielt ich es für entsprechend, ein Viertheil des Magens, der Gedärme und des Bauchfelles einem dialytischen Versuche zu unterwerfen, um dadurch auch über die Verbindungsform des Arseniks Aufschluss zu erhalten. Der Versuch wurde ganz nach dem Graham'schen Verfahren ausgeführt, wie ich es in meiner „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 12. Auflage, § 224" beschrieben habe. Nach 24 Stunden wurde das in dem äusseren Gefässe befindliche Wasser auf dem Wasserbade bis auf einen kleinen Rest eingedampft, der Rückstand mit etwas Salzsäure angesäuert und in die kalte Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Es entstand bald eine gelbliche Trübung, dann ein sehr geringer, etwas schmutzig gelber Niederschlag; derselbe wurde nach dem Absitzen abfiltrirt. Er löste sich leicht und vollständig in wässerigem Ammoniak. Die Lösung wurde unter Zusatz eines Körnchens von kohlensaurem Natron eingedampft und der Rückstand nach dem oben beschriebenen Reductionsverfahren weiter behandelt; er lieferte einen deutlichen und schönen, aber etwas schwachen Arsenspiegel. — Aus dem Umstande, dass bei dem dialytischen Versuche unter Anwendung von reinem Wasser Arsen die feuchte Membran des Dialysators durchdrungen hatte, ergab sich, dass in den fraglichen Leichentheilen (Magen, Gedärme und Bauchfell) das Arsen in einer in Wasser löslichen Form vorhanden war, und aus dem baldigen Gefälltwerden der auch nach dem Concentriren immer

noch relativ sehr verdünnten und nur ganz wenig Arsen enthaltenden, angesäuerten, kalten Lösung durch Schwefelwasserstoff folgte, dass die lösliche Arsenverbindung arsenige Säure und nicht Arsensäure war.

4. In der Erdprobe, welche über dem Sarg weggenommen worden war, wie in der von einer Stelle unter dem Sarge wurde, obgleich Quantitäten von $^{1}/_{2}$—1 Pfund in Arbeit genommen worden waren, Arsenik nicht gefunden.

Das Gesammtresultat dieser Untersuchung und die daraus sich ergebenden Schlussfolgerungen waren somit folgende:

a) In den der Untersuchung unterworfenen Theilen der Leiche des Joh. Wirth von Eschbach ist Arsenik enthalten gewesen.

b) Aus dem in 3 angeführten dialytischen Versuche folgt, dass das im Magen und den Gedärmen mit Bauchfell enthaltene Arsenik als arsenige Säure vorhanden war. Die Menge des Arsens ist daher auf diese Verbindungsform zu berechnen.

c) Die Menge des im Magen, den Gedärmen und dem Bauchfell gefundenen Arseniks, von der untersuchten Hälfte auf's Ganze berechnet, entspricht 0,00563 Grm. arseniger Säure. — Die Menge des in Herz und Leber gefundenen Arsens, von der Hälfte auf's Ganze berechnet entspricht 0,0756 Grm. arseniger Säure. — In der Gesammtmenge der mir übergebenen Leichentheile waren somit 0,00563 + 0,0756 = 0,08123 Grm. = 1,309 Gran enthalten.

d) Waren aber schon in den untersuchten Leichentheilen fast 1 $^{1}/_{3}$ Gran arsenige Säure, so kann mit positiver Gewissheit geschlossen werden, dass in der ganzen Leiche eine noch erheblich grössere Menge enthalten gewesen ist.

Nachdem so der geschöpfte Verdacht, der Tod des Joh. Wirth sei in Folge einer Vergiftung erfolgt, volle Bestätigung erhalten hatte, erinnerte man sich, dass auch ein 11 Monate altes Söhnchen der Eheleute Wirth, Namens Heinrich Wirth, rasch gestorben sei. Um festzustellen, ob auch bei diesem etwa ein Giftmord vorliege, wurden auch dessen Ueberreste einer gerichtlich-chemischen Untersuchung unterworfen. Die Leiche war am 17. April 1858 auf dem Kirchhofe zu Laubach beerdigt worden und wurde am 12. April 1864 wieder ausgegraben. Der kleine Sarg fand sich im Ganzen wohl erhalten, nur war im Deckel ein 6 Zoll langes Loch eingefault, durch welches Erde in den Sarg hineingefallen war. Dieselbe wurde möglichst entfernt. Ein Leichengeruch war nicht mehr zu bemerken. Die Bekleidung der Leiche war theilweise völlig mürbe und durch Fäulniss zersetzt, doch zeigten sich namentlich die beiden wollenen Strümpfchen gut erhalten.

Unter dem Kopf des Kindes befanden sich Ueberreste eines wahrscheinlich mit Heu gefüllten Kissens, der Boden des Sarges war mit Hobelspänen bedeckt. Nach möglichster Entfernung der Ueberreste der Bekleidung zeigte sich, dass die Weichtheile der Leiche völlig in eine bräunlich schmierige, humusartige Substanz übergegangen waren, auch lagen alle Knochen aus ihrer Verbindung abgelöst da. Ich erhielt zur Untersuchung 8 verschiedene versiegelte Töpfe. I enthielt Erde, welche über, II solche, welche unter dem Sarge gelegen hatte, III die Reste der die Brusthöhle bildenden Knochen und der dazwischenliegenden humusartigen Substanz, untermischt mit in den Sarg gefallener Erde, — IV die die Bauchhöhle einschliessenden Knochen sammt humusartigen Resten und Erde, — V die Reste des Kleidchens und die Strümpfchen, — VI Backenknochen und Rippen mit dem Anscheine nach krystallinischen Niederschlägen, VII Hobelspäne aus dem Sarg und ein Stück des nicht mit Farbe angestrichenen Sargbodens, VIII ein Stück des Kopfendes des Sargs, das mit Farbe angestrichen erschien.

Da das Verfahren der Untersuchung von dem im vorher besprochenen Falle angewandten nicht wesentlich abwich, so beschränke ich mich darauf die Zusammenstellung der wichtigeren Resultate und die Schlussfolgerungen mitzutheilen, welche den Werth der Gewichtsbestimmung der gefundenen kleinen Arsenmenge deutlich erkennen lassen:

1. In den der Untersuchung unterworfenen Ueberresten der Leiche des Heinrich Wirth, welche gemengt mit Erde, Holzspänen und vermoderten Kleiderüberresten der Untersuchung unterworfen wurden, fand sich eine geringe Menge Arsenik. Auf arsenige Säure und vom untersuchten Theil auf den ganzen Inhalt der Töpfe III, IV und VI berechnet, betrug die Menge 3,22 Mgrm, oder fast genau $^1/_{20}$ Gran. — Andere Metallgifte fanden sich im Sarginhalte nicht, denn die aufgefundene Spur Kupfer war nicht grösser, als man sie in menschlichen Organen meist zu finden pflegt.

2. Die in 1 genannte geringe Menge Arsenik befand sich in dem Sarginhalte in einem in Wasser nicht löslichen Verbindungszustand (wie diess durch einen besonderen dialytischen Versuch ermittelt worden war).

3. Die Erde, welche oberhalb des Sarges von dem Kirchhofe zu Laubach weggenommen worden war, enthielt eine höchst geringe, aber in grösseren Partieen deutlich nachweisbare Menge Arsenik.

4. Die Ockerfarbe, mit welcher der Sarg äusserlich angestrichen war, enthielt ebenfalls eine geringe Menge Arsenik. Der noch vor-

handene Farbenüberzug auf einem Stückchen von 16 Quadratcentimetern oder $1^4/_5$ Nassauischen Quadratzollen betrug, auf weissen Arsenik berechnet, 1,37 Mgrm. gleich 0,022 Gran oder fast $^1/_{50}$ Gran.

5. Da ein 6 Zoll langes Stück des Sargdeckels eingefault war, so kann oder muss vielmehr geschlossen werden, dass mit dem verfaulten Holze und der factisch in den Sarg gefallenen, Spuren von Arsenik enthaltenden Erde, die ebenfalls etwas Arsenik enthaltende Ockerfarbe, mit welcher der Sarg äusserlich angestrichen war, sich dem Sarginhalte mehr oder weniger beimischte. Kann nun auch vermuthet werden, dass eine Portion derselben beim Herausnehmen des grössten Theiles der eingefallenen Erde wieder entfernt worden sei, so ist doch anzunehmen, dass leicht ein Ueberrest, wie er etwa einem Stückchen von 3—4 Quadratzollen entsprach, bei dem Sarginhalte geblieben sei.

6. Da nun der Arsenikgehalt in der so bei den Leichentheilen gebliebenen Anstrichfarbe sammt dem der eingefallenen und nicht wieder entfernten Erde dem etwa gleich zu setzen ist, welcher im ganzen Sarginhalte gefunden wurde, und da sich in Betreff des Zustandes, in welchem die geringe Menge Arsenik im Sarginhalte sich vorfand, gegenüber dem, in welchem das Arsen in Erden und Ockerfarben vorkommt, ein Unterschied nicht nachweisen liess, so berechtigte Nichts zu der Annahme, es sei der Tod des Heinrich Wirth durch Beibringen von Arsenik erfolgt.

Die Ergebnisse der Untersuchung führten somit zu dem Schlusse, der Vater, Joh. Wirth, sei durch arsenige Säure vergiftet worden, das Söhnchen, Heinrich Wirth, aber nicht. — Diese Schlüsse fanden vollste Bestätigung in dem Geständniss, welches die Wittwe des H. Wirth vor den Geschwornen ablegte. Sie hatte ihrem Manne zu wiederholten Malen weissen Arsenik in Kaffee beigebracht. Da er aber den Bodensatz nicht mittrank, so wurde er daraufhin immer nur krank; der Tod erfolgte erst, als sie ihm das Gift in einer dicken Suppe gab. Das Söhnchen Heinr. Wirth dagegen hatte die Frau nicht vergiftet.

II. Zur Behandlung des rohen (mit organischen Substanzen etc. verunreinigten), durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlages.

Bei der von L. v. Babo und mir angegebenen, in I bereits erwähnten Methode, Metallgifte, insbesondere Arsen, in Leichentheilen etc. aufzufinden und zu bestimmen, wird bekanntlich der aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff erhaltene, noch mit viel organischer Materie und Schwefel verunreinigte Niederschlag dadurch gereinigt, dass

derselbe nach vollständigem Auswaschen und Trocknen sammt dem Filter mit reiner rauchender Salpetersäure oxydirt wird, dass man dann zur Trockne verdampft und den Rückstand mit reinem Schwefelsäurehydrat erhitzt, bis alle organische Materie zerstört ist. Beim Behandeln des schwarzen Rückstandes mit Salzsäure und Wasser erhält man dann eine nicht oder kaum gefärbte Lösung, in der das Arsen nunmehr als arsenige Säure enthalten ist und aus der es, falls andere durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbare Metalle nicht zugegen sind, durch Schwefelwasserstoff als reines Arsensulfür ausgefällt werden kann.

Wenn das Erhitzen des kohligen, noch viel freie Schwefelsäure enthaltenden Rückstandes bei einer 170° C. nicht übersteigenden Temperatur vorgenommen wird, so geht — davon hatten wir uns gleich bei Aufstellung der Methode überzeugt — keine arsenige Säure durch Verflüchtigung verloren. — Häufig aber wird das Erhitzen nicht unter genauer Beobachtung der Temperatur, sondern im Sandbade oder auf einer heissen Eisenplatte vorgenommen und aus Besorgniss, es möchte sich bei etwas erhöhter Temperatur Arsen verflüchtigen, nicht hinlänglich gesteigert, um den gewünschten Zweck zu erreichen.

Um mich über diese Frage genauer zu belehren, habe ich die nachfolgenden Versuche angestellt:

Von einer wässrigen Lösung von arseniger Säure wurden 10 CC., enthaltend 0,1705 Grm. arsenige Säure, unter Zusatz von reinem Schwefelsäurehydrat und von Abschnitten von schwedischem Filtrirpapier verdampft. Den Rückstand erhitzte man auf dem Sandbade, bis die Schwefelsäure eben anfing sich zu verflüchtigen.

10 CC. derselben Lösung von arseniger Säure behandelte man in gleicher Weise, nur mit dem Unterschiede, dass schliesslich der Rückstand erhitzt wurde, bis reichliche Schwefelsäuredämpfe entwichen.

Die Rückstände wurden nun mit Wasser behandelt, die Lösungen filtrirt, doppelt kohlensaures Natron bis zum Vorwalten zugefügt und die arsenige Säure nach Zusatz von dünnem Stärkekleister mit Jodlösung maassanalytisch bestimmt. Man gebrauchte beim ersten wie beim zweiten Versuch 33,0 CC. Jodlösung und es war diess eine der vorhandenen arsenigen Säure genau entsprechende Menge. Es folgt hieraus, dass man bei der genannten Operation getrost erhitzen kann, bis Schwefelsäuredämpfe sich reichlich entwickeln, ohne besorgen zu müssen arsenige Säure durch Verflüchtigung zu verlieren.

III. Arsenhaltiges kohlensaures Natron.

Seit die Schwefelsäure zum grössten Theil aus durch Rösten von Schwefelkiesen erzeugter schwefliger Säure bereitet wird, enthält — da

die Kiese selten ganz arsenikfrei sind — fast alle Schwefelsäure, welche im Grosshandel vorkommt, und ebenso die rohe Salzsäure, welche ja mittelst der arsenhaltigen Schwefelsäure bereitet wird, Arsen, — und da diese beiden Säuren bei Darstellung vieler Präparate Verwendung finden, kann man bei gerichtlichen Untersuchungen in umfassender und sorgfältiger Prüfung der anzuwendenden Reagentien gar nicht mehr vorsichtig genug verfahren, um dessen gewiss zu sein, dass gefundenes Arsen nicht etwa aus den angewandten Reagentien stamme.

Gelegentlich einer solchen Prüfung aller bei einer kürzlich ausgeführten gerichtlichen Untersuchung zur Verwendung zu bringenden Reagentien fand ich nun auch, dass ein als chemisch rein bezogenes kohlensaures Natron eine geringe Menge Arsen enthielt, so zwar, dass es — mit Cyankalium im langsamen Kohlensäurestrom geglüht — deutliche Spuren eines Arsenspiegels lieferte. Als 5 Grm. desselben in Wasser gelöst und mit reiner Salzsäure übersättigt wurden, erhielt ich bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die auf 70° C. erhitzte Lösung deutliche gelbe Flöckchen. Nach dem Auswaschen löste man sie in Ammoniak, verdampfte die Lösung mit einen Körnchen kohlensaurem Natron zur Trockne und erhielt beim Erhitzen des Rückstandes mit einer arsenfreien Mischung von Cyankalium und kohlensaurem Natron im Kohlensäurestrom einen relativ starken und sehr schönen Arsenspiegel. Der Sicherheit halber wurde von derselben Salzsäure, welche zum Uebersättigen gedient hatte, eine der angewandten gleiche Menge nach geeignetem Verdünnen mit Wasser mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es entstand keine Spur eines gelben Niederschlages und die bei der andern Fällung erhaltene geringe Menge Arsen entstammte somit unzweifelhaft dem kohlensauren Natron.

Aus 100 Grm. wasserfreiem schwefelsaurem Natron, wie es aus den Sulfat-Oefen kommt, erhielt ich bei gleicher Prüfungsweise einen ganz starken Arsenspiegel, zum sicheren Beweis, dass nicht der ganze Arsengehalt der Schwefelsäure als Chlorarsen verflüchtigt wird und sich der Salzsäure beimischt. — Folgeweise enthält auch die aus solchem Sulfat bereitete Soda-Schmelze Arsenverbindungen und das Vorhandensein geringer Spuren in der Soda kann dann nicht mehr befremden. — Aus je 100 Grm. käuflicher krystallisirter Soda von 2 verschiedenen Fabriken erhielt ich nach obigem Verfahren, wenn auch nicht sehr starke, doch sehr deutliche Arsenspiegel.

Ich habe geglaubt auf diese Sache besonders aufmerksam machen zu müssen, weil man bisher im kohlensauren Natron einen Arsengehalt wohl kaum glaubte vermuthen zu dürfen, auf dass bei gericht-

lichen Untersuchungen die sorgfältige Prüfung auch dieses Reagens nicht unterlassen werde. — Zur Reduction des Schwefelarsens bedient man sich zweckmässig eines zuvor im verschlossenen Porzellantiegel zusammengeschmolzenen und genügend lange und stark erhitzten Gemenges von 3 Theilen kohlensaurem Natron mit 1 Theil Cyankalium, weil man nach solcher Vorbereitung sicher sein kann, dass das Reductionsmittel arsenfrei ist. Die geschmolzene Masse giesst man in einen Porzellanscherben aus, zerreibt sie und hebt das Pulver in einem wohl zu verschliessenden Gläschen auf.

IV. Wird Phosphorsäure durch nascirenden Wasserstoff reducirt?

W. Herapath*) hat bekanntlich angegeben, dass Phosphorsäure durch Zink und verdünnte Schwefelsäure reducirt werde, so dass das entweichende Gas Phosphorwasserstoff enthalte. Neubauer hat bereits im V. Bd. dieser Zeitschrift Pag. 470 darauf aufmerksam gemacht, wie befremdend diese Resultate seien, und dass sie im directen Widerspruche mit denen ständen, welche Neubauer und ich bei einer gerichtlichen Untersuchung erhielten, bei welcher wir faule menschliche Eingeweide (in denen ja doch phosphorsaure Salze nicht fehlen konnten) zur Entscheidung der Frage, ob darin phosphorige Säure zugegen sei, tagelang mit reinem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure behandelten, ohne dass wir in vorgeschlagener Silberlösung irgendwie Posphorsilber bekamen.

Schon gleich nach Erscheinen der Herapath'schen Mittheilung liess ich den Gegenstand von zweien meiner Schüler getrennt bearbeiten, aber keiner derselben erhielt ein Phosphorwasserstoff enthaltendes Wasserstoffgas, obgleich ganz beträchtliche Mengen phosphorsaurer Salze in die Entwicklungsflaschen gebracht worden waren. Um aber jeder Ungewissheit ein Ende zu machen, stellte ich noch den folgenden genauen Versuch mit gewogenen Substanzmengen an.

100 Grm. granulirtes Zink wurden in einer mit Trichterröhre und Gas-Ableitungsrohr versehenen Kochflasche (I) mit Wasser übergossen und unter Zusatz reiner verdünnter Schwefelsäure in der Art langsam gelöst, dass der Lösungsact fast 2 Tage dauerte. Das entwickelte Wasserstoffgas passirte zunächst eine kleine Wasser enthaltende Wasch-

*) Pharm. Journ. and Transact. 1865. VII. p. 57.

flasche, dann 2 Uförmige Röhren, welche eine Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd enthielten.

Zu gleicher Zeit wurden in einem zweiten ganz ebenso eingerichteten Apparate (II.), in welchen man 10 Grm. gewöhnliches krystallisirtes phosphorsaures Natron gebracht hatte, 100 Grm. desselben Zinks mit Hülfe einer ganz gleichen Menge derselben verdünnten Schwefelsäure in gleicher Weise aufgelöst. Das entwickelte und durch Wasser gewaschene Gas passirte ebenfalls zwei U-förmige Röhren und in diesen befand sich eine gleiche Menge derselben Silberlösung.

In der dem Apparate I. zugewandten U-förmigen Röhre bildete sich ein geringer schwarzer Niederschlag, in der vom Apparate abgewandten ein geringer, dem Glas adhärirender Anflug, — ganz die gleichen Erscheinungen zeigten auch die U-förmigen Röhren des Apparates II.

Man filtrirte den Inhalt der Röhren des Apparates I. wie den der Röhren des Apparates II. durch kleine Filterchen von mit Säure und Wasser ausgezogenem schwedischem Filtrirpapier, wusch mit Wasser aus, trocknete die Filterchen und behandelte sowohl diese als die in den Röhren gebliebenen Ansätze mit ein wenig rother rauchender Salpetersäure, verdampfte damit fast zur Trockne, nahm die Rückstände mit Wasser auf, vereinigte die Lösungen mit den erst abfiltrirten, fällte das Silber mit einer eben zureichenden Menge von Salzsäure aus, filtrirte, verdampfte unter Zusatz von einigen CC. Salpetersäure fast zur Trockne und versetzte die Flüssigkeiten, von denen die vom Apparate II stammende — sofern mit dem Wasserstoff Phosphorwasserstoff entwichen wäre — dessen ganzen Phosphorgehalt als Phosphorsäure hätten enthalten müssen, mit einer salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammon. — Es entstand bei 18 Stunden lang fortgesetzter Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur weder in der vom Apparate I. noch in der vom Apparate II. stammenden Lösung ein gelber Niederschlag, also enthielten beide keine Phosphorsäure; erst beim Erhitzen auf dem Wasserbade bildeten sich geringe gelbe Niederschläge, welche sich — wie zu vermuthen — bei näherer Prüfung als aus arsenmolybdänsaurem Ammon bestehend erwiesen. Sie waren in beiden Flüssigkeiten gleich stark. Die geringen schwarzen Niederschläge in der Silberlösung rührten somit von der Einwirkung geringer Spuren von Arsenwasserstoff, nicht aber von Phosphorwasserstoff her und es folgt somit aus den beschriebenen Versuchen mit Gewissheit, dass nascirender Wasserstoff Phosphorsäure nicht reducirt und dass selbst dann keine Spur Phosphorwasserstoff entsteht, wenn man eine grosse Menge eines phosphorsauren Salzes in einen Wasserstoff-

entwickelungsapparat bringt. Es behält somit die Methode, Substanzen auf einen Gehalt an phosphoriger Säure zu prüfen, wie solche von Neubauer und mir im 1. Bande dieser Zeitschrift S. 352 angegeben ist, ihre volle Sicherheit.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Casselmann.

Ueber die Abschwächung der reducirenden Kraft des Wasserstoffes durch Beimischung von chemisch indifferenten Gasen. W. Müller hat *) die Versuche von Gay-Lussac**) und Regnault***), aus denen hervorgeht, dass ein Gemenge von Wasserstoff und Wasserdampf Eisenoxyduloxyd in Eisen und Eisen in Eisenoxyduloxyd ganz bei derselben Temperatur überführt, und dass die Wirkung nur abhängig ist von der relativen Menge des Wasserstoffes und des Wasserdampfes, wiederholt, um das Verhältniss aufzufinden, in welchem durch diese beiden Körper weder Oxydation noch Reduction eintritt, und festzustellen, ob die mechanische Anziehungskraft des Wasserdampfes die Einwirkung des Wasserstoffes abschwächt oder ob dieser Erfolg anderen Ursachen zuzuschreiben ist. Eine an einer Seite geschlossene Glasröhre wurde rechtwinkelig gebogen und mit Wasser gefüllt, nachdem in den abgeschlossenen Schenkel eine kleine Menge metallisches Eisen gebracht war. Während die Oeffnung der Röhre nun durch Wasser abgesperrt war, wurde der andere Schenkel erhitzt. Es bildete sich Wasserdampf und später auch Wasserstoff, wie bei der Abkühlung der Röhre erkannt wurde. Nachdem der Stand des Wassers,

*) Pogg. Ann. CXXIX, p. 459.
**) Ann. de chim. et phys. I, p. 33.
***) Ebendaselbst LXII, p. 372.

von der Menge des entwickelten Wasserdampfes und Wasserstoffes abhängig, einige Zeit ein sehr veränderlicher gewesen war, wurde er nachher constant, wenn die Temperatur der Glasröhre nicht verändert wurde. In drei Versuchen, bei denen das am Ende der Röhre befindliche Eisen mit der Spirituslampe bis zum dunklen Rothglühen erhitzt war, blieb nach dem Erkalten ein Gasrückstand, der ungefähr der Hälfte der vorher vorhanden gewesenen Gasmenge gleichkam. Da Eisenoxyd von Wasserstoff ungefähr bei 285° reducirt wird, so versuchte Müller, ob die Oxydation des Eisens bei derselben Temperatur stattfinde. Das Resultat war dem früheren gleich. Bei mehrstündigem Erhitzen bis 300 ° war das Gasvolumen constant und nach dem Erkalten zeigte sich eine wesentliche Menge Gas. Der Verf. schliesst hieraus, dass bei einer bestimmten Temperatur und bei einem bestimmten Verhältniss Wasserstoff und Wasserdampf in ihren Wirkungen sich gegenseitig aufheben. — Wenn Hammerschlag in feuchtem Wasserstoffgas in einer zugeschmolzenen Glasröhre 2 bis 5 Stunden lang der dunkeln Rothglühhitze ausgesetzt wurde, enthielt die Röhre nach dem Erkalten noch $^1/_5$ bis $^1/_8$ des ursprünglichen Volumens Wasserstoff, welcher durch den Hammerschlag nicht in Wasser übergeführt worden war. Aehnlich verhielt sich Magneteisenstein, und es verschwand sogar noch weniger Wasserstoff, was Müller aus der festeren Verbindung der Bestandtheile beim Magneteisenstein als beim Hammerschlag erklärt. Eisenoxyd dagegen und Kupferoxyd, welche den Sauerstoff weniger fest gebunden enthalten, verwandelten allen Wasserstoff, ersteres bis auf $^1/_{1000}$, letzteres bis auf eine Spur, in Wasser. Wurden Stücke von Chlorcalcium mit in die den Hammerschlag enthaltende Röhre eingeschlossen, so blieb nur $^1/_{15}$ bis $^1/_{30}$ des Wasserstoffes zurück. — Um zu untersuchen, ob auch andere, indifferente Gase den gleichen hemmenden Einfluss für die Einwirkung des Wasserstoffes auf Hammerschlag äussern, erhitzte Müller Hammerschlag in einem Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff 5 Stunden lang und maass das zurückbleibende Gasvolumen nach dem Erkalten. Dann wurde noch einmal 5 Stunden lang erhitzt, und als die Röhre wieder erkaltet war, war das Volumen des Gases genau so gross wie zuvor, so dass die Wirkung des Wasserstoffes als beendet angesehen werden konnte, und nun ein durch Hammerschlag nicht mehr zu veränderndes Gasgemenge vorhanden war. Der Wasserstoff machte den 0,217 Theil vom gesammten Volumen des Wasserstoffs und Stickstoffs aus. Mit Kupferoxyd und Eisenoxyd angestellte Versuche ergaben in Uebereinstimmung mit den früheren Resultaten, dass Wasserstoff diesen Körpern gegenüber nicht wesentlich in seiner

Wirkung gehindert wird. — Auch Kohlensäure verringerte die Einwirkung von Wasserstoff dem Hammerschlag gegenüber, weshalb Müller den Schluss macht, dass die chemische Beschaffenheit der Gase bei der Abschwächung der reducirenden Kraft des Wasserstoffes nicht in Betracht kommt, sondern dass durch mechanische Attraktion die chemische Anziehung aufgehoben werde. Müller hebt zum Schlusse noch hervor, dass das Verhalten des Zinks, Kobalts und Nickels gegen Wasserdampf und der Oxyde gegen Wasserstoff, ferner das des Eisens und Zinks gegen Kohlensäure und Kohlenoxydgas, des Silbers gegen Chlorwasserstoff, des Zinns gegen Schwefelwasserstoff und Wasserstoff, dass alle diese Fälle dem untersuchten ähnlich und wahrscheinlich unter Berücksichtigung der mechanischen Anziehung der verschiedenen Gase zu erklären seien.

Ueber die Flüchtigkeit einiger Körper in der Weissglühhitze. Dr. L. Elsner*) hat gefunden, dass manche Körper, welche gewöhnlich für feuerbeständig gehalten werden, in der Weissglühhitze des Porzellangutofenfeuers verflüchtigt werden können. Er beobachtete in der königlichen Berliner Porzellanmanufactur, dass verglühte und wie gewöhnlich glasurte Porzellangeschirre, wenn sie in vorher verglühten, also von allem Wassergehalt gänzlich befreiten, Graphitzusatz enthaltenden Thonkapseln dem Gutofenfeuer während der Dauer eines Brandes ausgesetzt werden, nach dem Herausnehmen aus den Kapseln durch und durch grauschwarz gefärbt und mit einer spiegelnden, hellgrauen Glasur bedeckt sind, welche Erscheinung er dadurch erklärt, dass Kohlenstoff sich verflüchtigt und die poröse Masse der Geschirre durchdrungen habe. — Porzellanscherben, auf welche reines Silber, Gold und Platina im Emailfeuer eingebrannt waren, verloren diese Metalle im Gutofenfeuer vollständig. — Auf die innere Fläche verglühter Porzellanschälchen wurden mit verschiedenen Metalloxyden, mit schwarzem Kobaltoxyd, kohlensaurem Nickeloxydul, Kupferoxyd, Uranoxyd und Chromoxyd einige Conturen aufgetragen und in jedes Schälchen ein anderes auf die Art eingesetzt, dass die Wandungen desselben von denen des unteren mehrere Linien entfernt blieben und keine Berührung stattfand. So vorgerichtet wurden die Schälchen dem Gutofenfeuer während eines Brandes ausgesetzt. Nach dem Ausnehmen fanden sich an den äusseren unteren Seiten der oberen Schälchen deutliche Conturen, ent-

*) Journ. f. prakt. Chem. XCIX, p. 257.

sprechend den auf der oberen Seite des unteren Schälchens gemalten in den entsprechenden Farben: es mussten sich demnach die Oxyde in der hohen und anhaltenden Temperatur des Gutofens verflüchtigt haben. In gleicher Weise beobachtete er auch die Flüchtigkeit des Eisenoxyds und des Iridiumoxyds in jener Temperatur. (Aehnliche, mit Hülfe eines Fayenceofens gemachte Beobachtungen theilte schon Wimpf über Eisenoxyd, Chromoxyd, Kobaltoxyd und Manganoxyd auf der Naturforscherversammlung zu Wiesbaden, 1852, mit. Siehe Tagblatt jener Versammlung, pag. 68.) — E. erinnert auch an die von Heine beobachtete Thatsache *) einer künstlichen Erzeugung von Feldspathkrystallen in der Vorwand eines Kupferschmelzofens, welche sich nur aus den gasförmig gewordenen Bestandtheilen dieses Minerals gebildet haben konnten, und begründet aus alle dem die Annahme, dass in entsprechender Temperatur alle Körper flüchtig sein werden.

Einwirkung des Sonnenlichtes auf Jodkalium und auf schwefelsaures Manganoxydul. Ch. Daubeny hat in einer Abhandlung über das Ozon **) Beobachtungen über den Betrag des Ozons in der Atmosphäre zu Torquay in den Monaten von Januar bis März 1864 bis 1866 und während der Sommermonate zu Oxford bei verschiedenen Windesrichtungen, ferner über die Fähigkeit der Pflanzen, Ozon zu erzeugen, mitgetheilt und die Rolle, welche letzteres im Haushalt der Natur spielt, besprochen. Ueber die Resultate dieser Untersuchungen müssen wir auf das Original verweisen. Wir theilen aus demselben nur mit, dass Daubeny die Beobachtung gemacht hat, dass die directen Sonnenstrahlen fähig sind, für sich allein Jodkalium zu zersetzen und so das Schönbein'sche Papier blau zu färben; ferner dass unter demselben Einfluss das Moffat'sche, mit schwefelsaurem Manganoxydul imprägnirte Papier rasch eine braune Farbe annimmt. Diffuses Licht beschleunigt nur die Einwirkung des Ozons auf das Papier und scheint nicht fähig, für sich allein die Zersetzung hervorzurufen, denn Daubeny beobachtete häufig, dass der Luft im Schatten frei ausgesetztes Papier mehrere Tage hintereinander unverändert blieb. Papier, welches in einer geschwärzten und so völlig vor dem Licht geschützten Röhre befestigt war, zeigte eine schwächere Reaction, als solches in einer frei dem Lichte ausgesetzten Röhre, obwohl auch im ersteren Falle

*) Pogg. Ann. XXXIII, p. 336 und XXXIV, p. 531.
**) Journ. of chem. soc. V, p. 1.

durch vorhandenes Ozon ein gewisser Einfluss ausgeübt wurde. D. macht deshalb auf die Nothwendigkeit aufmerksam, bei Prüfung der Luft auf einen Ozongehalt nicht nur das Papier vor dem directen Licht zu schützen, sondern auch den Grad der Färbung, soweit er auf Rechnung des diffusen Lichtes kommt, in Abzug zu bringen, indem man die unter dieser Bedingung hervorgerufene Färbung mit derjenigen vergleicht, welche ein gleiches Papier im Dunkeln annimmt. D. hebt sodann eine Fehlerquelle hervor, welcher man ausgesetzt ist, wenn man das Schönbein'sche Papier als Reagens auf die Quantität des Ozons in der Luft während mehrerer Stunden benutzen will, und welche darin besteht, dass keine bestimmte Beziehung zwischen der Intensität der Färbung und der Zeit, während welcher das Papier der zu prüfenden Luft ausgesetzt ist, besteht. D. fand mitunter, dass schon gebläuetes Papier in den letzten Stunden des Versuches wieder vollständig weiss wurde, und dass an Tagen, wo die Atmosphäre frei von Ozon war, durch eine schwache Säure blau gefärbtes Papier an der Luft seine Farbe wieder verlor. Er erklärt diess durch die Flüchtigkeit des Jods und die dadurch bedingte Entweichung desselben, wodurch es leicht kommen kann, dass wenn die Entwickelung von Ozon nicht gleichmässig stattfindet, die Färbung des Papiers in den letzten Stunden des Versuches anstatt an Intensität zuzunehmen, abnimmt.

Oxalsaures Eisenoxydul zur Titerstellung des übermangansauren Kalis. Gräger schlägt *) zur Titerstellung des übermangansauren Kalis das oxalsaure Eisenoxydul vor. Er bemerkt, dass alle zu gleichem Zwecke bisher in Anwendung gekommenen Verbindungen: Eisenchlorür, schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Eisenoxydulammoniak und Oxalsäure mit wesentlichen Fehlerquellen behaftet seien. Am besten eigneten sich dazu noch die beiden zuletzt genannten, weil sich die beiden ersteren auch nicht die kleinste Zeit unverändert aufbewahren liessen; doch sei man bezüglich des Ammoniakdoppelsalzes niemals sicher, dass es nicht schon während des Trocknens eine Veränderung erleide. G. ist es trotz aller darauf verwendeten Sorgfalt doch nicht gelungen, ein Salz zu erhalten, welches unmittelbar nach seiner Darstellung in frisch ausgekochtem und etwas angesäuertem Wasser von Rhodankaliumlösung nicht geröthet worden wäre. Bezüglich der Oxalsäure bemerkt G., dass man ihrer Zusammensetzung betreffs des Wassergehaltes nicht sicher sei, und dass, wenn man sie gegen Normalsalpeter-

*) Neues Jahrb. f. Pharm. XXVI, p. 193.

säure stelle, deren Titer durch reinen kohlensauren Kalk gefunden war das Resultat von zwei Beobachtungen abhängig sei, deren jede mit einem Fehler behaftet sein könne; dabei habe auch das Titriren in einer erwärmten Flüssigkeit nichts Angenehmes, da die Bürette sich beschlage, ihr Inhalt sich erwärme und leicht Tropfen abflössen, die man noch nicht haben wolle.

Bei der Darstellung des oxalsauren Eisenoxyduls darf man nicht so verfahren, dass man die Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls mit einem oxalsauren Alkali, auch nicht mit oxalsaurem Ammoniak fällt, weil alsdann der Niederschlag einen Theil der Basis mit niederreisst, der sich durch das sorgfältigste Auswaschen nicht entfernen lässt. Der mit Ammoniaksalz erzeugte Niederschlag z. B. entwickelt beim Glühen, und zwar so lange, bis die letzte Spur zersetzt ist, einen sehr starken Ammoniakgeruch. Die Fällung des Eisenoxydulsalzes muss vielmehr mit einer entsprechenden Menge Oxalsäurelösung vorgenommen werden, wobei die Ausscheidung des Niederschlages allmählich stattfindet und erst nach 12 Stunden vollendet ist.

Das ausgewaschene oxalsaure Eisenoxydul besitzt eine tief citronengelbe Farbe, verliert bis 100° alles hygroskopische Wasser und stellt dann ein schwefelgelbes, leicht bewegliches, schwer lösliches (1,01 Th. in 10000 Th. Wasser von 20°) Pulver dar, welches an trockner wie feuchter Luft völlig unverändert bleibt, so dass es selbst nach achttägiger Einwirkung der Luft bei öfterem schwachen Anfeuchten und darauf folgendem Trocknen, in saurem Wasser suspendirt mit Rhodankaliumlösung nicht die geringste röthliche Färbung erzeugt. *) Andererseits ist es auch nicht hygroskopisch. 20 Grm., welche bei 100° getrocknet worden waren, und dann der Luft ausgesetzt wurden, wogen nach Verlauf einer Stunde 20,004 Grm. und behielten diess Gewicht alsdann constant bei. G. hat an diesem Salze nur die Ausstellung zu machen, dass sein Aequivalent (90) etwas niedrig ist und dass es einem Atom Sauerstoff gegenüber sogar einen noch niedrigeren Wirkungswerth (60) hat, indem die Oxalsäure desselben 1 Aeq. und das Eisenoxydul 1/2 Aeq. Sauerstoff verbrauchen, wodurch die zu einem Versuche abzuwägende Salzmenge sehr klein und die Genauigkeit der Arbeit eben nicht gefördert wird. G. will diesem Uebelstande jedoch dadurch abhelfen, dass er das Salz mit dem Neunfachen nicht allzu fein gepulvertem schwefelsaurem Kali innig mengt. Trotz der Schwerlöslich-

*) Ich erinnere in Betreff dieser Prüfung daran, dass Oxalsäure die Eisenrhodanid-Reaction in hohem Grade beeinträchtigt. R. F.

keit des oxalsauren Eisenoxyduls reducirt es, ohne dass man erwärmt, in angesäuertem Wasser das Chamäleon nach dem Verf. mit der grössten Leichtigkeit und bei hinreichender Verdünnung tritt der Punkt, wo die angesäuerte Flüssigkeit durch einen geringen Ueberschuss an Chamäleon eine schwach röthliche Färbung annimmt, ohne vorhergegangene Bräunung der Flüssigkeit, sehr scharf ein.

Bei einigen vergleichenden Versuchen, welche G. anstellte, verbrauchten 0,6 Grm. oxalsaures Eisenoxydul 30 und 30,1 CC., die äquivalente Menge frisch bereiteten Eisendoppelsalzes (3,92 Grm.) 29,4, 29,7, 29,7 und 29,8 CC., und dieselbe Menge eines Doppelsalzes, welches bereits ein Jahr zuvor dargestellt, aber scheinbar noch vollkommen unzersetzt war, 28,25 und 28,40 CC. derselben Chamäleonlösung, welche Differenz G. der Unzuverlässigkeit des Doppelsalzes zuzuschreiben geneigt ist.

Aufbewahrung der Schwefelwasserstofflösungen. Lepage macht die Mittheilung, *) dass sich eine gesättigte Lösung von Schwefelwasserstoff in einem Gemenge von gleichen Gewichtstheilen reinen (destillirten) Glycerins und Wassers weit länger als eine rein wässerige aufbewahren lässt, ohne dass sie eine nennenswerthe Einbusse ihrer Stärke erleidet. Die Reactionen des Schwefelwasserstoffs auf Metalloxydsalze sollen durch das Glycerin nicht beeinträchtigt werden, allein die Lösung kann nicht so stark gemacht werden, wie die wässerige, da das verdünnte Glycerin nur $^{3}/_{5}$ der in reinem Wasser löslichen Schwefelwasserstoffmenge auflöst. — Der Verf. beobachtete, dass eine solche Lösung in verdünntem Glycerin unmittelbar nach ihrer Bereitung 60° am Sulfhydrometer **) zeigte, und sechs bis acht Wochen später, während welcher Zeit sie in öfter geöffneten Flaschen aufbewahrt wurde, noch 55 bis 56°, und erwähnt, dass er mehrere Flaschen mit solcher Lösung besessen habe, welche zwölf bis fünfzehn Monate nach ihrer Bereitung noch ebenso energisch auf Metallsalzlösungen eingewirkt hätten, wie am ersten Anfang. In gleicher Weise soll Glycerin verhindern, dass eine Lösung von Schwefelammonium gelb wird und wahrscheinlich ebenso auf Schwefelkalium und Schwefelnatrium wirken.

Ueber die Anfertigung von Schmelztiegeln für grosse Hitze aus Kalk. H. St. Claire-Deville hat schon vor einigen Jahren, um

*) Journ. de pharm. et de chim. V, p. 256.

**) Eine Art Bürette zur maassanalytischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs mit Jodlösung.

bei der Schmelzung von Metallen den Eintritt von Kohle und Silicium zu verhindern, die Anwendung von auf der Drehbank aus compacten Blöcken gebrannten Kalkes angefertigten Tiegeln empfohlen. D. Forbes *) fand die Resultate von mit solchen Tiegeln angestellten Versuchen äusserst befriedigend, und Metalle, welche in denselben geschmolzen waren, wie Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt etc. zeigten sich reiner und dehnbarer als bei Anwendung von Tiegeln aus Thon oder Gestübe. Dagegen hielt es F. schwer, Kalkblöcke zu erhalten, welche frei von Sprüngen und Rissen waren und es kam oft vor, dass solche Tiegel auf der Drehbank oder im Feuer zerbrachen. Thontiegel mit Kalk gefüttert zeigten sich nicht brauchbar, da sie in Folge der Einwirkung des Kalkes auf den Thon jedesmal zusammenschmolzen, ehe der erforderliche Hitzegrad erreicht war. F. fertigt daher die Kalktiegel in der Weise an, dass er einen Thontiegel von etwas grösserer Fassungskraft, als dem herzustellenden Kalktiegel entspricht, mit Lampenruss anfüllt, letzteren feststampft, daraus mit einem Messer den Kern ausschneidet, so dass ein dem Kaliber des herzustellenden Tiegels entsprechendes Futter von etwa 1/2 Zoll oder weniger Dicke verbleibt, das Futter mit einem dicken Glasstab glättet, in der Höhlung feingepulverten Aetzkalk feststampft und in der Mitte wieder eine passende Höhlung ausschneidet, oder anstatt der letzteren Operation das Kalkpulver um einen eingesetzten Kern feststampft. Solch ein Tiegel ist natürlich, ehe er im Feuer war, noch weich, allein in der Hitze agglutinirt die Masse, so dass sie fest und compact wird, während das Futter von Lampenruss die Einwirkung auf den Thontiegel verhindert. Nach beendigtem Experiment zeigt sich der Tiegel beim Herausnehmen eben so fest, wie die auf der Drehbank angefertigten. Bei Versuchen, welche mit Tiegeln dieser Art von einer für mehrere Pfunde berechneten Fassungskraft angestellt wurden, bewiesen sie sich als sehr zweckmässig und F. meint, dass sich in ähnlicher Weise Magnesia **) oder Thonerde als Tiegelfutter würde anwenden lassen, in manchen Fällen würde es auch sehr zweckmässig sein, Graphittiegel mit Kalk- oder Magnesiapulver oder mit Thonerde zu füttern.

*) Chem. News XV, p. 2.

**) Diese Zeitschrift Jahrg. 5, p. 337.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

W. Casselmann.

Ueber die Trennung des Kaliums von Natrium und mehreren anderen Substanzen vermittelst Platinchlorids. Bezüglich der Trennung von Kalium und Natrium in solchen Fällen, in denen die Metalle nicht als Chlorverbindungen vorliegen, hat R. Finkener*) ein Verfahren vorgeschlagen, dessen Princip in der Fällung der Salzsäure und Schwefelsäure enthaltenden Salzlösung mittelst Platinchlorids, Alkohols und Aethers, und Auswaschen des mitgefällten schwefelsauren Natrons, nach Entfernung der löslichen Platinverbindung, mit Chlorammoniumlösung besteht.

Wenn eine Lösung von schwefelsauren Salzen in wenig Wasser vorliegt, so versetzt F. dieselbe mit Salzsäure und soviel Platinchlorid, dass durch ferneren Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht und die Lösung intensiv gelb gefärbt bleibt, fügt soviel Wasser hinzu, dass sich der ganze Niederschlag beim Kochen auflöst und dampft im Wasserbad bis auf ein sehr geringes Volumen ein, so dass bei Gegenwart von viel schwefelsaurem Natron beim Erkalten ein breiiger, aber nicht fester Rückstand bleibt. Ein stundenlanges Erwärmen der schon eingedampften Masse auf dem Wasserbade muss vermieden werden. Dem erkalteten Rückstande fügt Finkener unter Umrühren allmählich, anfangs in kleinen Portionen, das 15 bis 20fache Volumen eines Gemisches von 2 Vol. Alkohol von 0,8 spec. Gew. und 1 Vol. Aether hinzu und wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit Aetheralkohol aus. Wenn die Flüssigkeit farblos abläuft, besteht der Niederschlag nur aus Kaliumplatinchlorid, schwefelsaurem Natron und einer geringen Menge sauren schwefelsauren Natrons; er enthält nur dann etwas Platinchlorid, wenn etwa beim Abdampfen grössere, etwas Mutterlauge einschliessende Krystalle des Natronsalzes entstanden sein sollten. Dieser Rückhalt an Platinchlorid ist übrigens, da etwa gebildeter Platinsalmiak später wieder entfernt wird, nicht unbedingt nachtheilig. Füllt man nun das Filter ein- bis zweimal bis an den Rand mit concentrirter Salmiaklösung an, so wird das Papier von derselben nach und nach benetzt, und das Natronsalz löst sich leicht auf, worauf möglichst rasch ausgewaschen wird, bis das Filtrat frei von Schwefelsäure erscheint.

*) Pogg. Ann. XXIX, p. 637

Zur Bestimmung des Kaliums trocknet Finkener das Filter mit dem Niederschlage in einem grossen Porzellantiegel im Luftbade bei etwas über 100°, erhitzt den Tiegel bis das Filtrum verkohlt ist, ohne dass es zu verglimmen beginnt, und setzt sodann das Erhitzen im Wasterstoffstrome so lange fort, bis das austretende Gas mit Ammoniak keine Nebel mehr erzeugt. (Die Reduction des Kaliumplatinchlorids geht schon bei 240° ziemlich rasch vor sich). Den erkalteten Rückstand zieht Finkener mit Wasser aus, dampft ein, vertreibt noch etwa vorhandenes Chlorammonium und wägt das Chlorkalium oder bestimmt es, besonders bei geringen Mengen, durch Titriren mit Silberlösung. Ist der Niederschlag von Kaliumplatinchlorid nur gering, so löst ihn Finkener auf dem Filter in kochendem Wasser, verdampft die Lösung im Porcellantiegel, vertreibt das Chlorammonium, erhitzt im Wasserstoffgase und titrirt im Tiegel.

Die Bestimmung des Kaliums aus der Menge des Platins kann nach Finkener zu hoch ausfallen, besonders wenn bedeutende Mengen schwefelsauren Natrons vorliegen, ein grosser Ueberschuss von Platinchlorid angewandt und das Abdampfen bis zum Ausscheiden von schwefelsaurem Natron getrieben wurde. Wollte man übrigens diesen Weg wählen, so könnte das Auswaschen des Niederschlages mit einer Auflösung von Chlorammonium unterbleiben.

Das Natrium, welches zum grössten Theil in der Chlorammoniumlösung, zum geringeren in der alkoholischen Lösung enthalten ist, kann durch Abdampfen derselben bestimmt werden, was jedoch sehr mühsam ist.

Andere Verbindungen der Alkalien muss man nach Finkener vorher in schwefelsaure Salze überführen, oder es muss wenigstens, wenn Säuren vorhanden sind, welche wie Salpetersäure, Phosphorsäure, Arseniksäure und Borsäure im Uebrigen nicht nachtheilig wirken, die Lösung mit einer zur Bildung von schwefelsauren Salzen hinreichenden Menge Schwefelsäure versetzt werden. Auch hat ein Ueberschuss der letzteren, wenn er nicht gar zu gross ist, keinen Nachtheil.

Obwohl die Resultate von nach dieser Methode ausgeführten Analysen, welche Finkener anführt, sehr befriedigend erscheinen, ist die Trennung der Metalle dabei doch keine vollkommen scharfe, denn ausserdem dass das Kaliumplatinchlorid bekanntlich dabei nicht ganz vollständig niederfällt, wird es auch durch die Chlorammoniumlösung in einigem Grade zersetzt, weshalb das schwefelsaure Natron stets Kalium enthält, wie auch andererseits das Kaliumplatinchlorid nicht ganz frei von Natrium erhalten wird. — Zur Feststellung des Einflusses, welchen diese drei Fehler-

quellen bei Analysen ausüben können, wandte Finkener die beschriebene Methode auf die Analyse einer Lösung von 6 Grm. schwefelsaurem Kali und 20 Grm. Chlornatrium, nach Zufügung von 40 CC. Schwefelsäurehydrat, an und bestimmte dann in der alkoholischen Platinchloridlösung, wie auch in der Chlorammoniumlösung das Kalium, befreite den Niederschlag von Kaliumplatinchlorid mit etwas Wasser und Alkohol vom grössten Theile des Chlorammoniums, krystallisirte ihn um und bestimmte sowohl in der letzteren alkoholischen Lösung als auch in der Mutterlauge von der Krystallisation das Natron.

Hierbei fand er die erste Fehlerquelle von geringem Einfluss, indem die nicht gefällte Chlorkaliummenge nur 0,0017 Grm. d. h. etwa 0,03 Proc. betrug. Finkener bemerkt hierzu, dass beim Eindampfen von Kaliumplatinchlorid mit einer grossen Menge verdünnter Schwefelsäure in einer Retorte im trockenen Luftstrom bei 100° sich Chlorwasserstoffsäure in geringer Menge verflüchtige, und dass nach dem Vermischen der eingedampften Lösung mit Alkohol und Aether etwas schwefelsaures Platinoxyd aufgelöst bleibe.

Die Fällung des Kaliums gelingt nach dem Verf. zwar auch fast vollständig ohne vorheriges Eindampfen der Lösung, allein der entstandene Niederschlag scheint neben Kaliumplatinchlorid und schwefelsaurem Natron auch etwas schwefelsaures Kali zu enthalten und zwar mehr, wenn die Fällung durch Alkohol und Aether plötzlich geschieht, als wenn allmählich, wovon sich der Verf. durch directe Versuche, bezüglich deren Specialitäten wir auf unsere Quelle verweisen, überzeugte. In diesem Falle wird natürlich die Kaliummenge zu gering gefunden.

Der aus der zweiten Quelle, aus der Zersetzung des Kaliumplatinchlorids mit Chlorammonium, herrührende Fehler betrug 0,0065 Grm. Chlorkalium, d. h. 0,13 Proc. des Kalisalzes, und der aus der dritten herrührende, welcher das in dem gefällten Kaliumplatinchlorid enthaltene Natrium betrifft, entsprach 0,0133 Grm. schwefelsaurem Natron (0,0041 in der alkoholischen Flüssigkeit und 0,0092 in der Mutterlauge), was auf 100 Theile Kalium etwa 0,16 Theile Natrium entspricht.

Als Finkener diesen Versuch mit der Abänderung wiederholte, dass er das gefällte Kaliumplatinchlorid vor dem Eindampfen nicht erst in kochendem Wasser löste, dagegen dasselbe, nachdem das schwefelsaure Natron durch Chlorammonium in 1½ Stunden ausgezogen war, vor der weiteren Behandlung noch mit 60 CC. dieser Lösung in kleinen Portionen 3 Stunden lang auswusch und auch in diesen 60 CC. sowohl das Kalium als auch das Natrium bestimmte, betrug der aus

der ersten Quelle stammende Fehler 0,06 Proc. und der von der zweiten Quelle herrührende 0,0134 KCl, d. h. 0,26 Proc. des Kalisalzes. Dass dieser letzte Fehler soviel höher ausfiel als im ersten Falle, hat nach dem Verf. seinen Grund darin, dass das aus der concentrirten Lösung gefällte Kaliumplatinchlorid die Chlorammoniumlösung nicht so schnell abfliessen lässt, und auch wegen seiner grösseren Zertheilung schneller zersetzt wird, als das beim Eindampfen sich grob krystallinisch abscheidende Kaliumplatinchlorid. Die genannten 60 CC. der Chlorammoniumlösung lieferten noch 0,0308 Grm. Chlorkalium. — Bei dieser Gelegenheit prüfte Finkener auch, ob die Temperatur der Chlorammoniumlösung sowie die Gegenwart von etwas freier Salzsäure einen Einfluss auf die in Rede stehende Zersetzung des Kaliumplatinchlorids äussere, indem er 10 Grm. sehr fein vertheilten Kaliumplatinchlorids in einem Trichter mit regulirbarem Abfluss bei verschiedenen Temperaturen mit gesättigten Chlorammoniumlösungen mit und ohne Zusatz von etwas (1,5 Proc. der Lösung) Salzsäure so auswusch, dass das Salz von der Lösung fortwährend eben bedeckt war und in einer Stunde etwa 80 CC. abflossen. Nach einer Stunde wurden die in jeder der vier folgenden halben Stunden abtropfenden Lösungen für sich aufgefangen, abgedampft und der nach der Verflüchtigung des Chlorammoniums bleibende, wesentlich aus Chlorkalium bestehende, nur einmal eine geringe Menge Platin enthaltende Rückstand in Lösung gebracht und mit Silberlösung titrirt oder mit Platinchlorid bestimmt. Es ergab sich hierbei, dass von dem Kaliumplatinchlorid in einer Stunde zersetzt wurden:

bei 1,5°	0,29 Proc.
» 13°	0,14 »
» 22°	0,27 »
» 22° und 1,5 Proc. HCl. .	5,00 »

Auch der aus der dritten Quelle stammende Fehler war beträchtlicher, als im ersten Falle und betrug auf 100 Theile Kalium 0,35 Theile Natrium. Das in dem gefällten Kaliumplatinchlorid enthaltene Natrium lässt sich daher weder durch Chlorammonium, auch nicht bei längerem Auswaschen, noch durch verdünnten Alkohol entfernen, und die Menge desselben ist grösser, wenn das Kaliumplatinchlorid aus einer concentrirten, als wenn es aus einer verdünnten Lösung gefällt wird.

Auch auf die Trennung des Kaliums von Lithium lässt sich die beschriebene Methode anwenden, und wenn Kalium, Natrium und Lithium zusammen vorkommen, so kann man zuerst, indem man das Auswaschen mit Chlorammonium unterlässt, die dem Kalium entsprechende Menge Platin darstellen, und dann aus den vereinigten Lösungen nach

Entfernung des überschüssig hinzugesetzten Platinchlorids phosphorsaures Lithion abscheiden.

Um zu prüfen, ob die Bestimmung des Kaliums nach dem angegebenen Verfahren auch bei Gegenwart verschiedener anderer Elemente gelingt, löste der Verf. je ungefähr 2 Grm. Arseniksäure, Borax, phosphorsaures Natron, schwefelsaure Salze von Magnesia, Zinkoxyd, Manganoxydul, Eisenoxyd, Nickeloxydul, Kupferoxyd und Thonerdehydrat unter Zusatz von Schwefelsäure in Wasser, theilte die Lösung in zwei gleiche Theile, fügte zu jedem Theile, nachdem der eine mit einer gewogenen Menge schwefelsauren Kalis vermischt war, Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid, welches 1 Grm. Platin enthielt, und verfuhr nach der angegebenen Weise mit dem Unterschiede, dass der im Anfange zum Auswaschen verwendeten Chlorammoniumlösung etwas Chlorwasserstoff zugefügt wurde. Der eine Theil hinterliess auf dem Filtrum keinen sichtbaren gelben Rückstand, der andere Kaliumplatinchlorid, welches nach der Reduction mit Wasser behandelt wurde, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren. Das nach dem Eindampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes verbleibende Chlorkalium war rein bis auf einen geringen Gehalt an Natrium. Das erhaltene Platin schien nicht ganz rein zu sein. Bei Anwendung von 0,6449 Grm. schwefelsaurem Kali wurden 0,5494 Grm. Chlorkalium und 0,7510 Grm. Platin erhalten, ersteres entspricht 0,6421, letzteres 0,6633 Grm. schwefelsaurem Kali.

Als eine zweite Methode der Bestimmung von Kalium neben Natrium und Lithium bei Gegenwart von Schwefelsäure, Borsäure und Phosphorsäure empfiehlt Finkener das bekannte Verfahren, wobei man in verdünnter Salzsäure auflöst, sodann mit einem Ueberschuss von Platinchlorid fällt, Alkohol und Aether zufügt und mit ätherhaltigem Alkohol auswäscht, welchem der Verf. so lange bis die Flüssigkeit farblos abläuft, Salzsäure zufügt. In dem nach Zersetzung des Kaliumplatinchlorids durch Wasser ausgezogenen Chlorkalium fand er übrigens stets geringe Mengen Schwefelsäure, welche 0,0002 bis 0,00 5 Grm. schwefelsauren Baryt lieferten, bei Beträgen des ursprünglich angewandten schwefelsauren Kalis, welche zwischen 0,0121 und 0,2513 Grm. schwankten.

Verflüchtigung des Kochsalzes in der Hitze und Zerlegung desselben durch Erhitzung mit Steinkohlen. Reichmann hat *)

*) Schillings's Journ. über Gasbeleuchtung 1864, p. 9.

die schon vor langer Zeit durch H. Rose und A. Mitscherlich nachgewiesene und von keinem Chemiker mehr bezweifelte Verflüchtigung von Kochsalz durch Hitze, sowie die Zerlegung desselben durch Erhitzen mit Steinkohle geleugnet, indem er sich dabei auf einen Versuch stützte, bei welchem er 1,5 Pfund des Salzes mit 150 Pfund Steinkohle vermischte, das Gemenge in eine Gasretorte brachte, die Koaks (104 Pfund) nach dem Aufhören der Gasentwickelung herausnahm, zerstiess und mit Wasser auslaugte, aus welchem er beinahe alles angewandte Kochsalz wieder erhielt. Deshalb hat G. H. Mulder auf's Neue Versuche darüber angestellt. Er weist (Scheik. Verh. en Onderzoek. IV. F. 1 St. durch Archiv für Pharm. 2. R. CXXIX. 231) zunächst darauf hin, dass H. Rose, *) als er Kochsalz über einer Spirituslampe $^1/_2$ Stunde lang erhitzte, einen Verlust von 7,5 Proc. hatte, wonach, wenn die Temperatur der Gasretorten der der Spirituslampe gleich angenommen wird, in den 5 Stunden, während welcher die Steinkohlen in den Retorten erhitzt werden, 75 Proc. Kochsalz verdampfen müssten. — A. Mitscherlich **) fand, dass 3,776 Grm. Kochsalz von der scharfen Rothgluth bis zum Schmelzen in 5 Minuten 0,016 Grm., in weiteren 5 Minuten bei Weissglühhitze 1,092 und in weiteren 5 Min. 1,233 Grm., zusammen 2,341 Grm., d. h. 62 Proc. verloren. Wenn nun die Gasretorten auch nicht weissglühend werden, so dauert dagegen ihre Erhitzung statt 5 Minuten 5 bis 6 Stunden, weshalb es M. sehr sonderbar erschien, dass Kochsalz mit Steinkohlen vermischt bei der Temperatur der Gasretorten nicht flüchtig sein sollte.

Um nun zugleich zu prüfen, ob unter diesen Bedingungen aus dem Salz Chlor und Natrium in äquivalenten Verhältnissen entweichen, hielt M. ein Gemenge geglühten Kochsalzes mit dem 11- bis 26-fachen Gewicht pulverisirter (deutscher) Steinkohlen im unverschlossenen Platintiegel 6 Stunden lang in dunkler Rothglühhitze über einer Gasflamme, laugte den Inhalt des Tiegels mit verdünnter Salpetersäure aus, filtrirte, präcipitirte mit kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak, säuerte mit Salpetersäure an und bestimmte das Chlor mit salpetersaurem Silberoxyd. Nach Entfernung des Silberüberschusses durch Salzsäure verdampfte er die Flüssigkeit mit Schwefelsäure, glühte den Rückstand mit kohlensaurem Ammoniak und berechnete aus dem Gewicht des schwefelsauren Natrons die entsprechende Kochsalzmenge.

---

*) Pogg. Ann. XXXI, p. 133.

**) Journ. f. prakt. Chem. LXXXIII, p. 485.

In derselben Weise behandelte M. die reine Steinkohle ohne Zusatz von Kochsalz und zog die Menge des sich dabei ergebenden Chlors und des schwefelsauren Salzes von den zuerst gefundenen Resultaten ab.

Das Ergebniss der Versuche war, dass stets bedeutende Mengen Kochsalz und ausserdem verhältnissmässig mehr Chlor als Natrium verflüchtigt wurden. So fand sich bei drei Versuchen die verflüchtigte Salzmenge, wenn sie berechnet wurde,

	aus dem Chlor	aus dem schwefelsauren Natron
zu	58 Proc.	41 Proc.
»	14 »	5 »
»	38 »	11 »

Den Mangel an Uebereinstimmung in diesen Differenzen glaubt M. in der Ungleichheit der Steinkohlenaschen und in der Ungleichheit der Erhitzung suchen zu müssen.

Ueber die Sulfüre von Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium. Aus dem Umstande, dass Ammoniumsulfhydrat, sowie das Bisulfhydrat auf gelöste Kalk- und Magnesiasalze nicht einwirkt, hat man den, nach J. Pelouze (Compt. rend. LXII. 108) unrichtigen Schluss gemacht, dass die Schwefelverbindungen von Kalium und Natrium ebenfalls sich mit jenen Salzen nicht zersetzten. — P. stellte das Einfach-Schwefelnatrium, dessen er sich bei seinen hierüber angestellten Versuchen bediente, rein und vollkommen frei von Aetznatron dar, indem er Schwefelwasserstoff in Natronlauge leitete, die sich bildenden Krystalle abtropfen liess, in Wasser auflöste, abermals krystallisiren liess und auswusch. Die Krystalle waren vollkommen farblos. Eine Flüssigkeit, welche in 600 Theilen Wasser einen Theil Chlorcalcium oder essigsaure Kalkerde enthält, erzeugt nach P. mit diesem Schwefelnatrium einen auffallenden weissen Niederschlag; auch noch in verdünnteren Lösungen tritt, namentlich beim Kochen, dieselbe Erscheinung ein, selbst Gypslösung gibt eine deutliche Trübung. Das Kalkerdesalz darf jedoch nicht im Ueberschuss vorhanden sein, weil sich sonst ein Anfangs entstehender Niederschlag sogleich wieder auflöst. Der Niederschlag enthält keine Schwefelverbindung, sondern ist reines Calciumoxydhydrat. — Versetzt man eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium, essigsaurer Kalkerde etc. mit überschüssigem Schwefelnatrium, so entsteht ein reichlicher weisser Niederschlag. Die abfiltrirte Flüssigkeit erzeugt mit oxalsaurem Ammoniak kaum eine leichte Trübung, entwickelt aber mit Manganchlorür lebhaft Schwefelwasserstoff unter

Abscheidung einer beträchtlichen Menge von Schwefelmangan, sie enthält demnach Natriumsulfhydrat. Beim Auswaschen löst sich der Niederschlag mehr auf und wenn er dadurch von dem anhaftenden Schwefelnatrium befreit worden ist, besteht er lediglich aus Kalkerdehydrat. P. giebt für die Zersetzung folgende Formel:

$$CaO, \overline{A}c + 2\,NaS + 2\,HO = CaO, HO + NaO\,\overline{A}c + NaS, HS.$$

Magnesiasalze werden durch überschüssiges Schwefelnatrium oder Schwefelkalium in concentrirter, wie in verdünnter Lösung vollständig zersetzt, doch löst sich der Niederschlag in einem Ueberschuss des Magnesiasalzes wieder auf. Wenn reines, krystallisirtes, wasserfreies Chlormagnesium in 6000 Theilen Wasser gelöst worden ist, trübt es sich noch sofort in sehr auffallender Weise mit einer Schwefelnatriumlösung und zwar ist wegen der schwierigen Löslichkeit der Magnesia im Vergleich mit der Kalkerde die Reaction genauer und vollständiger als bei den Kalkerdesalzen. Die Lösung enthält neben einem kleineren oder grösseren Ueberschuss von Schwefelnatrium Natriumsulfhydrat.

Die Sulfhydrate von Kalium und Natrium wirken auf die Lösungen von Kalkerde- und Magnesiasalzen in der Kälte nicht ein, in der Siedhitze jedoch erzeugen sie Niederschläge darin, weil sie dabei in einfache Schwefelmetalle übergehen.

Bezüglich des Schwefelcalciums, erhalten durch Zersetzen von Gyps mit Kohle, hat Pelouze die früheren Angaben von H. Rose, wonach sich dasselbe mit Wasser, namentlich in der Siedhitze, in sich auflösendes Calciumsulfhydrat und ungelöst bleibendes Calciumoxydhydrat zersetzt, nochmals bestätigt. Die Auflösung zersetzt sich allmählich wieder, doch kann man sie weiter concentriren, sobald aber die Masse vollkommen auszutrocknen beginnt, entweicht reichlich Schwefelwasserstoff und der mit wenig Wasser ausgewaschene Rückstand ist schliesslich reines Kalkhydrat. Pelouze fand ferner, dass Calciumsulfhydrat keinen Schwefel an Kalk abtritt, selbst wenn letzterer im Ueberschuss vorhanden ist, weshalb beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalkmilch die Flüssigkeit alle aufgelöste Calciumverbindung als Sulfhydrat enthält, und der Niederschlag aus reinem Kalkhydrat besteht, ohne eine Spur Schwefelcalcium zu enthalten. Der Schwefelwasserstoff wirkt nicht mehr weiter auf Kalkmilch ein, wenn die filtrirte Auflösung etwa 70 Grm. Calciumsulfhydrat im Liter enthält. Man kann daher auf diese Weise mit Sicherheit eine reine Lösung von Calciumsulfhydrat darstellen. Da Schwefelwasserstoff in Kalkwasser ebenfalls Calciumsulfhydrat, ohne dass ein Niederschlag entsteht, erzeugt,

muss das Sulfhydrat auch mit Kalksaccharat auf dieselbe Weise entstehen und man muss es dadurch im Zustande bedeutender Concentration erhalten können.

Magnesia verhält sich nach Pelouze der Kalkerde ganz analog; ihr in Wasser vertheiltes Hydrat löst sich in Schwefelwasserstoff unter Bildung von Sulfhydrat auf; die Auflösung zersetzt sich beim Kochen äusserst rasch in freien Schwefelwasserstoff und niederfallendes Oxydhydrat, und die älteren Angaben von Berzelius,*) dass beim Kochen dieser Lösung Magnesiumsulfür niedergeschlagen werde, hat der Verfasser nicht bestätigt gefunden.

Ueber Kalk- und Magnesiasalze. T. S. Hunt hat seine früheren**) Untersuchungen über gewisse Reactionen der Kalk- und Magnesiasalze fortgesetzt und Mittheilungen darüber in Sillim. americ. Journ. XLII. 49 gemacht. Zuvörderst unterwarf er die schon von mehreren Analytikern gemachten Angaben, dass die Chloride der Alkalimetalle und das Chlorcalcium die Fällung von kohlensaurer Kalkerde durch kohlensaure Alkalien verhindern können, sowie dass in gleicher Weise Kali-, Natron- und Magnesiasalze der Einwirkung desselben Reagens auf Magnesiasalze entgegentreten können, beziehungsweise dass die erhaltenen Niederschläge in den bezüglichen Salzlösungen löslich sind, einer neuen Prüfung und bestägte dabei, dass der durch eine Lösung von kohlensaurem Natron in einer solchen von Chlorcalcium frisch gefällte Niederschlag in einem Ueberschuss des letzteren Salzes löslich ist. Auch eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia löst die frisch gefällten kohlensauren Salze von Kalkerde und Magnesia wieder auf, und es ist nach dem Verf. leicht, klare Lösungen zu erhalten, welche im Liter, ausser drei oder vier Procent gewässerter schwefelsaurer Magnesia, 0,8 bis 1,2 Grm. kohlensaure Kalkerde zusammen mit 1 Grm. kohlensaurer Magnesia enthalten. Eine Lösung von Chlormagnesium, welche etwas Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia enthielt, konnte in gleicher Weise noch 1 Grm. kohlensaure Kalkerde im Liter aufnehmen. Die so erhaltenen Flüssigkeiten besitzen alkalische Reaction, und zeigen einen ziemlich beträchtlichen Grad von Beständigkeit. Eine solche, ursprünglich 0,8 Grm. kohlensaure Kalkerde und 1 Grm. kohlensaure Magnesia im Liter enthaltende Lösung zeigte,

*) Dessen Lehrbuch, 5. Aufl. II. p. 156

**) Sillim. americ. Journ. XXVIII, p. 170. 365.

nachdem sie 18 Stunden bei 16° in der Ruhe gestanden hatte und filtrirt worden war, noch 0,72 Grm. kohlensaure Kalkerde im Liter, welche durch ein gleiches Volumen 95-procentigen Alkohols leicht und vollständig niedergeschlagen werden konnten. Nach längerer Zeit setzen diese Lösungen allmählich kleine durchscheinende Krystalle von gewässerter kohlensaurer Kalkerde ab, denen der Verfasser die Formel $C_2 Ca_2 O_6$, 10 HO (C = 6, O = 8) gibt, und nach acht bis zehn Tagen ist die Flüssigkeit frei von Kalkerde, enthält aber noch alle kohlensaure Magnesia. Wenn die frische Lösung gekocht wird, entsteht ein copiöser Niederschlag von kohlensaurer Magnesia mit etwas Kalkerde und nach dem Abdampfen zur Trockene im Wasserbade bleibt eine Portion eines löslichen Kalkerdesalzes im Rückstand. Hunt hält die in Rede stehende Reaction, bei welcher freie Kohlensäure ganz ausgeschlossen ist, für eine einfache Auflösung, da Alkohol aus der erhaltenen Flüssigkeit alle Kalkerde in Form von kohlensaurem Salz ausscheidet und unterscheidet sie wesentlich von derjenigen, bei welcher gefällte und schon krystallisch gewordene kohlensaure Kalkerde in Lösungen der schwefelsauren Salze von Natron oder Magnesia unter Mitwirkung eines Ueberschusses von freier Kohlensäure gelöst wird, in welchem letzteren Falle schwefelsaure Kalkerde und saures kohlensaures Salz von Natron oder Magnesia durch doppelte Zersetzung entstehen sollen, wofür er den Beweis darin findet, dass Alkohol aus der Lösung alle Kalkerde als Gyps niederschlage.

Kohlensaure Magnesia ist nach Hunt unter den angegebenen Bedingungen noch leichter löslich als das Kalkerdesalz und hat Hunt durch Anwendung von Wasser, worin 6 Proc. krystallisirte schwefelsaure Magnesia und eine geringe Menge Kochsalz aufgelöst war, Lösungen erhalten, welche mehr als 5 Grm. kohlensaure Magnesia im Liter enthielten. Die stark alkalisch reagirende Lösung gab bei schwachem Erhitzen einen copiösen Niederschlag, der sich aber nach einigen Stunden der Ruhe in der Kälte fast ganz wieder auflöste. Aber selbst nach langem Kochen, ja selbst nach vorhergegangenem Abdampfen zur Trockene und Wiederauflösen enthält die Flüssigkeit noch kohlensaure Magnesia, wie die alkalische Reaction derselben und die Fähigkeit in den salpetersauren Salzen von Silber- und Kupferoxyd einen Niederschlag zu erzeugen, beweisen, Reactionen, welche durch kohlensaure Magnesia, nicht aber etwa durch ein basisches schwefelsaures Salz veranlasst werden, da selbst kleine Quantitäten von Natronhydrat in Bittersalzlösungen einen Niederschlag von Magnesiahydrat erzeugen,

welcher in dem schwefelsauren Salz unlöslich ist und demselben keine alkalische Reaction mittheilt.

Gelegentlich einer Untersuchung der Onondagomineralquellen hat Goessmann *) Versuche in ähnlicher Richtung angestellt, bei denen er aber unter abgeänderten Verhältnissen theilweise andere Resultate erhielt. Er vermischte in einem passenden Gefäss 10 Grm. gut gewaschener kohlensaurer Magnesia, 25 Grm. schwefelsaurer Kalkerde und 500 CC. Wasser, behandelte die Mischung vier Wochen lang täglich eine kurze Zeit mit gut gewaschener Kohlensäure, um sicher zu sein, dass der Gypslösung stets ein constanter Vorrath von doppelt kohlensaurer Magnesia dargeboten werde, filtrirte sodann, wobei er eine Flüssigkeitsmenge von 450 CC. erhielt, und überliess letztere in einer flachen Glasschale der freiwilligen Verdunstung. Nach einigen Tagen begann sich auf dem Boden der Schale ein geringer Absatz zu bilden, dann aber trat keine weitere bemerkenswerthe Veränderung ein, bis die ganze Flüssigkeit in eine feste Krystallmasse verwandelt war, welche aus einem Netzwerk von Nadeln bestand. Vor dem Festwerden hatte die Lösung eine schwache alkalische Reaction; die Krystalle waren durchscheinend, beschlugen aber an trockner Luft leicht mit einem weissen Pulver und hatten folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlensaure Kalkerde	1,4268 Proc.
Wasserhaltige, basisch kohlensaure Magnesia $3(MgO, CO_2) + MgO, HO$ . . .	2,4911 »
Schwefelsaure Magnesia ($MgO, SO_3 + 7$ aq.) .	96,8020 »

Hierbei hatten also nach dem Verf. im Gegensatze zu den Ansichten Hunts die schwefelsaure Kalkerde und die kohlensaure Magnesia sich wechselseitig zersetzt und zwar waren, da das Gewicht des Residuums 22,605 Grm. betrug, etwa 14,5 Grm. Gyps zersetzt worden.

Sodann brachte Goessmann 31 Th. käuflicher kohlensaurer Magnesia, 86 Th. Gyps, 58 Th. Chlornatrium und 3000 Th. Wasser in eine Glasflasche und behandelte die ganze Masse mehrere Wochen lang mit Kohlensäure, wie oben angegeben. Die Flüssigkeit wurde, nachdem sie von dem hauptsächlich aus Gyps, kohlensaurer Kalkerde und Spuren von kohlensaurer Magnesia bestehenden Niederschlage abfiltrirt war, bei 180° F. zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug enthielt

*) Sillim. americ. Journ. XLII, p. 217 u. 368.

ausser einer geringen Quantität von Kochsalz 0,4370 Grm. Chlormagnesium und das ungelöst Gebliebene 0,6532 Grm. schwefelsaures Natron, 0,4773 Grm. schwefelsaure Magnesia, 0,1018 Grm. kohlensaure Kalkerde und 0,1236 Grm. kohlensaure Magnesia nebst unzersetztem Kochsalz. Goessmann schliesst hieraus, dass sich Gyps, kohlensaure Magnesia und Kochsalz bei Gegenwart von Kohlensäure in Chlormagnesium, schwefelsaures Natron und kohlensaure Kalkerde umsetzen, eine gewisse höhere Temperatur jedoch eine theilweise Zurückführung von schwefelsaurem Natron und Chlormagnesium in Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia bewirkt.

Um den Einfluss von kohlensaurer Kalkerde auf eine Lösung von Chlormagnesium zu studiren, kochte Goessmann 10 Stunden lang 2 Grm. fein gepulverte kohlensaure Kalkerde mit 40 bis 50 CC. einer Lösung von Magnesia in Salzsäure, welche 1,336 Grm. Chlormagnesium enthielten. Letztere Lösung war mit einem geringen Ueberschuss von Magnesia erhitzt und besass daher eine schwach alkalische Reaction. Das beim Kochen verdampfende Wasser wurde von Zeit zu Zeit ersetzt. Das heisse Filtrat enthielt am Schlusse des Versuches nur 0,2122 Grm. Kalkerde, während sich in dem Rückstand auf dem Filter nur Spuren von Magnesia vorfanden. Als G. den Versuch in der Weise wiederholte, dass er direct (bei 190 bis 210° F.) zur Trockne verdampfte und den Rückstand mit 50 CC. Wasser extrahirte, enthielt dieser nur 0,0794 Grm. Kalkerde. Das Chlormagnesium übt hiernach, wie G. annimmt, zwar eine zersetzende Einwirkung auf die kohlensaure Kalkerde aus, allein es ist die Zersetzung nur eine beschränkte und geht nur in höherer Temperatur vor sich. Der Grad, in welchem sie eintritt, hängt von der Dauer des Versuches und in gewissem Maasse auch von der Temperatur ab. G. erklärt sie, da schon vor langer Zeit von Karsten die Indifferenz der kohlensauren Kalkerde gegen Chlormagnesium bei gewöhnlicher Temperatur constatirt sei, aus der Leichtigkeit, mit welcher letzteres in verdünnter Lösung und in höherer Temperatur Chlor in Form von Salzsäure abgibt und so die Entstehung von etwas Chlorcalcium veranlasst, mit welchem sich die gebildete Magnesia zu einem löslichen Oxychlorid vereinigt.

Umgekehrt prüfte Goessmann auch den Einfluss von kohlensaurer Magnesia auf Chlorcalcium. Er kochte eine Lösung von 0,766 Grm. Chlorcalcium in 50 CC. Wasser nur ungefähr eine Stunde lang mit einem Ueberschuss von kohlensaurer Magnesia (1,0264 Grm. Magnesia enthaltend), und fand, dass nur 0,0246 Grm. Kalkerde in Lösung blieb, was 0,0470 Grm. Chlorcalcium entspricht, während die ausge-

schiedene Kalkerde durch Magnesia ersetzt wurde. Der angewandte Ueberschuss von kohlensaurer Magnesia, welcher auf dem Filter blieb, enthielt 0,6480 Grm. kohlensaure Kalkerde, 0,7193 Grm. Chlorcalcium entsprechend. Die Zersetzung dieser beiden Salze verläuft hiernach unter geeigneten Umständen ziemlich rasch und ist beinahe vollständig.

Zur Bestimmung der Thonerde. Wöhler fand,*) dass die früher **) von ihm als graphitisches Bor beschriebene Substanz eine Verbindung von Aluminium und Bor ($Al\,B_3$) ist. Zum Zwecke der Analyse löste er dieselbe in Salpetersäure auf, fällte die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak und digerirte lange Zeit. Als die so erhaltene Thonerde nach dem Glühen mit Schwefelsäure und Alkohol digerirt und letzterer angezündet wurde, verrieth sich durch die grüne Färbung der Flamme ein starker Borsäuregehalt, woraus hervorgeht, dass aus borsäurehaltigen Lösungen die Thonerde durch kohlensaures Ammoniak nicht frei von Borsäure gefällt werden kann. Zur Befreiung der Thonerde von der Borsäure wurde sie mit Flusssäure digerirt, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, die Masse mit Schwefelsäure erwärmt, wieder zur Trockne verdunstet und anhaltend geglüht, zuletzt im Dampf von kohlensaurem Ammoniak. Während die zuerst erhaltene Thonerde 0,132 Grm. wog, betrug die von der Borsäure befreite nur 0,102 Grm. Auch als anstatt des kohlensauren Ammoniaks Schwefelammonium zur Abscheidung der Thonerde aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung angewendet wurde, war dieselbe nicht frei von Borsäure, und es verminderte sich ihr Gewicht durch Behandlung mit Flusssäure und Schwefelsäure von 0,157 Grm. auf 0,150 Grm., was nach Wöhler daher rühren kann, dass das Schwefelammonium vielleicht freies Ammoniak enthielt.

Beiträge zur Kenntniss der Titansäure. Nach V. Merz ***) hat das Hydrat der α Titansäure, wenn es durch überschüssiges Ammoniak aus saurer Lösung niedergeschlagen ist, nach vierundzwanzigstündigem Verweilen an der Luft die Formel: $HO, \alpha TiO_2 + 2$ aq. Es verliert aber an der Luft und über Schwefelsäure von seinem Wasser. Wenn es vierzig Stunden über Schwefelsäure steht, wird es zu $HO, \alpha TiO_2$ und bei längerem Verweilen darüber, oder bei 60° tritt noch

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXLI. p. 268

**) Ebendaselbst CI, p. 113.

***) Journ. f. prakt Chem. XCIX, p. 157.

weiterer Wasserverlust ein, so dass es zu 3 (HO, αTiO_2) + αTiO_2 wird und in einer Temperatur von 100° endlich nimmt es die Zusammensetzung HO, αTiO_2 + αTiO_2 an. Das Metatitansäurehydrat, aus schwefelsaurer Lösung durch Kochen gefällt, ist, wenn es längere Zeit an der Luft oder 24 Stunden über Schwefelsäure gelegen hat, HO, βTiO_2 und verliert in höherer Temperatur immer mehr Wasser, so dass bei 100° z. B. seine Zusammensetzung der Formel HO, βTiO_2 + 2 βTiO_2, bei 120 bis 130° der HO, βTiO_2 + 3 βTiO_2 entspricht, und wird endlich bei 150 bis 170° zu HO, βTiO_2 + 4 βTiO_2.

Schwefelsaure Titansäure TiO_2, SO_3, erhalten durch Eindampfen der Auflösung von Titansäure in concentrirter Schwefelsäure, enthält nach dem Verf., wenn sie auf einem porösen Ziegelstein und darauf bei 280° getrocknet wurde, weniger als ½ Proc. Wasser (durch Glühen mit Bleioxyd bestimmt). Dasselbe verliert in der Glühhitze, sowie bei anhaltendem Waschen mit Wasser alle Schwefelsäure.

Salpetersaure Titansäure entsteht in Form von lebhaft glänzenden, leicht in kaltem Wasser löslichen Blättchen, wenn man Titansäure in concentrirter Salpetersäure auflöst und über Aetzkalk trocknet. Die Verbindung hat die Formel: 5 TiO_2, NO_5 + 6 aq. = 5 (HO, TiO_2) + HO, NO_5. Merz bestimmte die Salpetersäure, indem er mit Barytlösung kochte, den Ueberschuss des Baryts durch Kohlensäure abschied und die hiernach noch gelöste Baryterde als schwefelsaures Salz fällte.

Phosphorsaure Titansäure. Phosphorsaures Ammoniak schlägt die Titansäure selbst aus stark salzsaurer Lösung fast vollständig nieder. Der Niederschlag ist gelatinös und bildet, wenn er so lange gewaschen wird, bis das Waschwasser nur noch Spuren von Phosphorsäure enthält, nach dem Trocknen eine porcellanartige Masse von der Formel 2 TiO_2, PO_5. Vermuthlich ist der Niederschlag zuerst TiO_2, PO_5, verliert aber beim Auswaschen die Hälfte der Phosphorsäure.

Trennung des Eisenoxyds von Thonerde, Beryllerde und den meisten der selteneren Erden. J. P. Cooke hat*) gelegentlich der Analyse des Danalits, eines neuen Minerals aus der Familie der Granate, dem Verfahren von H. St-Cl. Deville **) zur Trennung des

*) Sillim. americ. Journ. XLII, p. 78.
**) Ann. de chim. et de phys. XXXVIII.

Eisenoxyds von den Erden eine bequemere Form gegeben, indem er anstatt des Porzellanrohrs ein Platinrohr anwandte und dadurch in den Stand gesetzt wurde, das Ofenfeuer durch Bunsen'sche Lampen zu ersetzen. Ein bekanntes Gewicht des fein pulverisirten Gemisches der Basen wird in einem Platinschiffchen in ein Platinrohr von ungefähr 6″ Länge und 0,4″ Weite geschoben und letzteres durch eine gewöhnliche Bunsen'sche Lampe erhitzt, während ein Strom von Wasserstoffgas hindurchgeht. Im Laufe von einer halben Stunde wird alles Eisenoxyd reducirt. Hierauf wird der Wasserstoff durch einen raschen Strom von Salzsäuregas ersetzt und die einfache Lampe durch eine Gebläselampe. Das Eisen wird dadurch rasch in Chlorür verwandelt, welches sich verflüchtigt, durch den Gasstrom fortgeführt und in Wasser geleitet wird. Nach wenigen Minuten ist die Reaction vollendet, die Lampe wird alsdann entfernt und das Apparat, nachdem an die Stelle der Salzsäure wieder ein Wasserstoffstrom getreten ist, erkalten gelassen. Wenn der Rückstand im Schiffchen hiernach nicht vollkommen weiss erscheint, wird der Process wiederholt. So erhält man schliesslich die Erden vollkommen rein.

Maassanalytische Bestimmung des Kupfers durch Cyankalium. M. de Lafollye *) hat die Methode, Kupfer in ammoniakalischer Lösung durch Cyankalium maassanalytisch zu bestimmen, als neu empfohlen, eine Methode, welche bekanntlich schon vor zwölf Jahren von Carl Mohr angegeben worden ist **), aber, wie ebenfalls bekannt, keine genauen Resultate gibt, weil die Menge und Concentration des Ammoniaks, sowie etwa vorhandener Ammoniaksalze, einen bedeutenden Einfluss auf die Reaction ausüben. (Vergl. auch diese Zeitschr. V, p. 403.)

Neues Reagens auf Kobalt in Lösungen. W. Skey***) theilt mit, dass, wenn zu einer Lösung eines Kobaltsalzes in Weinsteinsäure oder Citronensäure ein Ueberschuss von Ammoniak und sodann Ferridcyankalium hinzugefügt wird, die Flüssigkeit eine sehr dunkelrothe Färbung annimmt, welche so intensiv ist, dass sie die Gegenwart von Kobalt in Lösungen noch anzeigt, wenn alle anderen Reagentien

---

*) Compt. rend. LXIV, p. 83.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. XCIV, p. 287.

***) Chem. News XV, p. 111.

im Stiche lassen. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist ungefähr viermal so gross, als der von kohlensaurem Ammoniak. Eine nach obiger Vorschrift bereitete Kobaltlösung, welche nur $^1/_{60000}$ Kobalt enthält, wird, wenn sie in einem dreiviertelzölligen Reagirglase sich befindet, durch Zusatz eines löslichen Ferridcyanides sehr bestimmt gefärbt, und in einem Quantum von wenigen Unzen ist die Färbung noch deutlich sichtbar bei einer Verdünnung auf $^1/_{400000}$.

Ueber die Löslichkeit des Goldes in Säuren. J. Spiller *) theilt mit, dass gediegen Gold, rascher noch das als feines Pulver aus seinen Lösungen gefällte Metall, sich beim Digeriren mit heisser, concentrirter Schwefelsäure, welcher man etwas Salpetersäure zugesetzt hat, zu einer gelben Flüssigkeit auflöst, aus welcher Wasser das Metall wieder als einen im durchfallenden Lichte bläulich purpurrothen, im reflectirten bronzegelben Niederschlag abscheidet. Rasch gelang Spiller die Darstellung der in Rede stehenden Goldlösung, wenn ein in einem Gemische von 9 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Salpetersäure befindliches Goldblättchen als positiver Pol einer aus mehreren Elementen bestehenden Grove'schen Batterie und als negativer Pol ein Stück Platinblech benutzt wurde. Es fand dabei Sauerstoffentwickelung statt und die Flüssigkeit nahm augenblicklich eine gelbe Färbung an. Wurde reine concentrirte Schwefelsäure ohne Salpetersäure angewandt, so wurde das Goldblech zwar auch angegriffen, jedoch das aufgelöste Metall durch den am Platinpole nascirenden Wasserstoff sofort wieder reducirt.

Neue Reactionen des Wolframoxyds. W. Skey **) erwähnt eine Beobachtung, wonach rothglühende Wolframsäure bei Berührung mit einem kalten Körper schwarz wird, erklärt diese Farbenwandlung, welche an der Luft permanent bleiben soll, durch die Entstehung von Wolframoxyd und nimmt an, dass die plötzliche Abkühlung hierbei eine theilweise Reduction zur Folge habe. Derselbe Erfolg trete ein, wenn die heisse Säure portionenweise in Kerosenöl ***) eingetragen wird, nicht aber in Wasser; im ersteren Falle übe das Oel eine reducirende Wirkung aus, welche im letzteren Falle trotz der plötzlichen Abkühlung durch die Verwandtschaft, welche der Sauerstoff des Wassers zu den

*) Archiv für Pharm. CXXVIII, p. 256.
**) Chem. News XIV, p. 256.
***) D. i. raffinirtes amerikanisches Steinöl von 0,8 bis 0,82 spec. Gew.

niedrigeren Oxydationsstufen des Wolframs hat, verhindert werde. — Das blaue Wolframoxyd fand Skey in Essigsäure und Weinsteinsäure löslich, denn wenn eine dieser Säuren zu einer heissen Lösung eines wolframsauren Salzes gebracht wird, nimmt die Flüssigkeit, ohne dass ein Niederschlag entsteht, eine tief blaue Farbe an.*) — Einen Beweis für die Löslichkeit des Wolframoxyds (binoxide) in concentrirter Salzsäure, die übrigens schon bekannt war, findet Skey darin, dass wenn ein vollkommen trockenes wolframsaures Salz zu concentrirter Salzsäure gebracht wird, ein Theil der Säure sich allmählich löst und bei Zusatz von Zink zuerst die bekannte Reductionserscheinung eintritt, wobei jedoch, wenn jede Temperaturerhöhung sorgfältig vermieden, das Zink in kleinen Portionen zugegeben und das Gefäss mit kaltem Wasser umgeben ist, die blaue Farbe bald in Purpurroth, dann in Rosenroth und im weiteren Verlaufe des Reductionsprocesses oder bei Zusatz eines Tropfen Wassers in ein klares Rubinroth übergeht.

Maassanalytische Bestimmung der Wolframsäure und Reactionen derselben. E. Zettnow**) hat in einer Abhandlung über das Wolfram eine Methode zur maassanalytischen Bestimmung der Wolframsäure angegeben, deren Princip in der Fällung derselben aus ihren mit Essigsäure schwach angesäuerten alkalischen Salzlösungen in der Siedhitze als wolframsaures Bleioxyd mit einer abgemessenen Lösung von essigsaurem Bleioxyd von bekanntem Gehalt besteht. Da von letzterem Salze völlig reine Krystalle, die der Formel $PbO, \bar{A}c + 3$ aq. entsprechen, leicht zu beschaffen sind, seine Lösung sich nicht verändert, das Salz ein hohes Atomgewicht hat, endlich der beim Fällen mit demselben entstehende Niederschlag von wolframsaurem Bleioxyd schwer und krystallinisch und sehr unlöslich ist, sich auch in der Nähe der Grenze der völligen Ausfällung beim Aufkochen gut absetzt und die überstehende Flüssigkeit ganz hell und klar lässt, so hält Zettnow dafür, dass das Salz allen Anforderungen, die man an ein Reagens für maassanalytische Bestimmungen stellen kann, völlig Genüge leistet. Directe, über die Löslichkeit des wolframsauren Bleioxyds angestellte Versuche ergaben, dass bei Anwendung von 10 bis 16 CC. einer Lösung von neutralem wolframsaurem Natron ($NaO, WO_3 + 2$ aq.), welche 1 Theil Wolframsäure in 15516 Th. Wasser enthielt, auf Zusatz von 1 — 2

*) Diese Angabe habe ich nicht bestätigt gefunden. Man vergl. p. 233.
**) Pogg. Ann. CXXX, p. 16.

Tropfen Bleilösung sich noch ein starkes Opalisiren zeigte; bei 51720 Theilen Wasser auf dieselbe Säuremenge trat in der Kälte ein kaum wahrnehmbares Opalisiren ein, das jedoch beim Kochen ganz deutlich wurde; bei 103440 Thln. Wasser wurde beim Kochen ein sehr schwaches, bei 155160 Thln. ein eben noch erkennbares, nach 3 bis 4 Minuten und Aufkochen deutlicher werdendes, erst bei 206880 Thln. kein noch mit Gewissheit erkennbares Opalisiren, selbst beim Kochen nicht, wahrgenommen, so dass Zettnow die Grenze der Fällbarkeit bei einer Verdünnung von 1 Th. Wolframsäure auf 200000 Theile Wasser annimmt. Gegenversuche bewiesen, dass die in Rede stehenden Lösungen, welche nach dem Vermischen eine Opalisirung erzeugten, für sich allein aufgekocht, völlig klar blieben.

Weitere Versuche zeigten, dass ein bestimmtes Volumen einer Wolframsäurelösung zur Ausfällung bis zu dem Punkte, bei welchem eine abfiltrirte Probe keine weitere Fällung mehr erzeugt, stets ein und dasselbe Volumen einer mit Essigsäure schwach angesäuerten Bleilösung erfordert (50 CC. erforderten 10,6, 10,65 und 10,65 CC.). Dasselbe war der Fall, wenn die Wolframsäurelösung mit Essigsäure angesäuert war (10,60 und 10,65 CC.). Die verbrauchten Mengen der Bleilösung standen ferner bei verschiedenen Quantitäten der Wolframsäurelösungen genau im Verhältniss der letzteren, und blieben die Resultate auch bei Anwendung der Lösungen in verschiedenen Verdünnungsgraden constant.

Zur weiteren Prüfung der Methode löste Zettnow 11,600 Grm. ($^1/_{10}$ At.) reine, geglühte Wolframsäure mit Hülfe von kohlensaurem Natron, zerstörte den Ueberschuss des letzteren durch vorsichtiges Hinzufügen von Essigsäure zu der im Kolben befindlichen heissen Flüssigkeit, säuerte die Lösung mit Essigsäure ganz schwach an und verdünnte bei 17,°5 auf 1 Liter. Andererseits löste er die äquivalente Menge, 18,950 Grm., durchsichtiger, aus dem käuflichen Salz ausgelesener Bleizuckerkrystalle, welche sich bei der Analyse als völlig rein erwiesen hatten, in Wasser auf, säuerte mit Essigsäure ganz schwach an und verdünnte ebenfalls auf 1 Liter. Die so dargestellten Lösungen zeigten sich als völlig gleichwerthig. Als Gemische, einmal von je 50, ein anderes Mal von je 100 CC., beider Lösungen dargestellt wurden, zeigten sich die über den Niederschlägen stehenden Flüssigkeiten nach dem Aufkochen völlig klar und es konnte in denselben weder Wolframsäure noch Bleioxyd nachgewiesen werden, ein Beweis, dass die Zersetzung nach Atomen vor sich geht. Alle Versuche, welche Zettnow anstellte, um das Ende der Fällung durch Hinzufügen einer Substanz

als Indicator noch bequemer erkennen zu lassen, schlugen fehl. Jodkalium und chromsaures Kali erwiesen sich als völlig unbrauchbar; selbst bei Anwendung von Schwefelnatrium und Tüpfeln war die Endreaction nicht so scharf, wie beim Beobachten der Flüssigkeit selbst. Erst wenn ziemlich viel Bleilösung überschüssig war, zeigte sich die braune Zone, wo die beiden Tropfen sich berührten.

Für die Bestimmung der Wolframsäure durch Maassanalyse schlägt hiernach Zettnow folgendes Verfahren vor.

Die löslichen Salze der gewöhnlichen Wolframsäure werden, wenn sie es noch nicht sind, durch Hinzufügen von kohlensaurem Natron in einfachsaure verwandelt, durch etwas Essigsäure wird das überschüssige kohlensaure Natron zerstört, die Flüssigkeit schwach angesäuert, aufgekocht und mit Bleilösung gefällt. Die unlöslichen Salze, besonders wenn sie durch Säuren schwer zersetzt werden, schliesst man durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron auf, löst das entstandene wolframsaure Natron in Wasser und verfährt wie oben. — Den ersteren Weg befolgt man bei denjenigen metawolframsauren Salzen, deren Base auch mit der gewöhnlichen Wolframsäure ein lösliches Salz bildet. Diejenigen metawolframsauren Salze, bei welchen durch das Hinzufügen von kohlensaurem Natron Wolframsäure als gewöhnlich wolframsaures Salz unlöslich niederfallen kann, werden am besten mit kohlensaurem Natron geschmolzen und dann nach dem Lösen in Wasser wie oben behandelt.

Die auf die eine oder andere Art erhaltene Lösung erhitzt man zum Kochen und titrirt mit $^1/_{10}$ Bleilösung. Sobald sich die Flüssigkeit dabei schnell klärt und der schwere, krystallinische Niederschlag sich leicht zu Boden setzt, ist man dem Ende der Operation nahe. Man gibt alsdann die Bleilösung tropfenweise hinzu, solange man einen Niederschlag bemerkt, wobei es zweckmässig ist, 3 bis 4 mit Trichtern und Filtern versehene Reagensgläser bereit zu haben, um, wenn die Beobachtung in dem Gesammtquantum der Flüssigkeit schwieriger zu werden beginnt, kleine Portionen, die absolut klar durchlaufen, filtriren zu können. Entsteht bei Hinzufügung eines „halben" Tropfens Bleilösung noch eine Trübung, so giesst man Alles wieder zurück und prüft von Neuem. Die Anzahl der verbrauchten CC. Bleilösung mit 0,0116 multiplicirt, gibt die Menge der in der Flüssigkeit enthaltenen Wolframsäure an. Bei zwei hiernach ausgeführten Bestimmungen fand Zettnow 0,5806, beziehungsweise 0,4304 Grm. statt der angewandten 0,580 und 0,4290 Grm. Wolframsäure.

Metallisches Wolfram stellte Zettnow aus der Wolframsäure dar

durch Glühen derselben im mit Kohle ausgefütterten Tiegel, ferner im Wasserstoffstrom und ausserdem mit Natrium im eisernen Tiegel, und aus glühend geschmolzenem einfach wolframsaurem Natron durch Einwirkung eines galvanischen Stroms. Bezüglich der Resultate dieser Versuche verweisen wir auf unsere Quelle und bemerken nur noch, dass ein Versuch, Wolframsäure durch Eintragen in geschmolzenes Cyankalium zu reduciren, ein durchaus negatives Resultat gab. Es entwickelte sich dabei ein mit blauer, am Rande purpurner Flamme verbrennendes Gas, während unter Lösung der Wolframsäure eine völlig klare, nach dem Erkalten in Wasser gänzlich lösliche Masse entstand, so dass sich unter Austreibung des Cyans und Oxydation des Kaliums wolframsaures Kali zu bilden schien.

Bei der spectralanalytischen Untersuchung eines viermal umkrystallisirten einfachwolframsauren Natrons konnte Zettnow ausser der gelben Natriumlinie durchaus keine andere Linie wahrnehmen, weder als das Salz für sich allein verflüchtigt wurde, noch nach dem Betupfen desselben mit Schwefelsäure.

Bezüglich der Nachweisung der Wolframsäure theilt Zettnow, ausser den bereits oben erwähnten, das essigsaure Bleioxyd betreffenden, noch folgende Beobachtungen über die Empfindlichkeit mehrerer Reactionen mit:

In einer Lösung von wolframsaurem Kali, welche 1 Theil Säure in 1000 Theilen Wasser enthielt, erzeugte

Ferrocyankalium beim Zufügen von einigen Tropfen reiner Schwefelsäure eine dunkelorangegelbe Färbung,

Zinnchlorür nach Hinzufügen von etwas Schwefelsäure einen braungelben Niederschlag,

Zink nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure nach einer halben Minute eine stark blaue Färbung.

Keine Veränderung bewirkten Ferridcyankalium, Rhodankalium, Chlorbaryum, Chlorcalcium, verdünnte Schwefel- und Salzsäure.

Als die Lösung so weit verdünnt wurde, dass sie 10000 Theile Wasser auf 1 Theil Säure enthielt, gab

Ferrocyankalium eine grünlichgelbe, gut erkennbare Färbung,

Zinnchlorür einen weissen Niederschlag,

Zink eine kaum mehr bemerkbare bläuliche Färbung.

Bei 20000 Thln. Wasser auf 1 Th. Säure erhielt Zettnow durch

Ferrocyankalium eine schwache, gelbe Färbung,

durch Zinnchlorür ein weisses Opalisiren und

durch Zink keine Spur einer Färbung.

In einer 1 Th. Säure auf 40000 Th. Wasser enthaltenden Lösung reagirten auch Ferrocyankalium und Zinnchlorür nicht mehr.

Der Verf. bespricht auch noch die Einwirkung von Säuren auf eine Lösung von einfach wolframsaurem Natron. Der dadurch erzeugte Niederschlag ist in der Kälte gelatinös, weiss und so dick, dass man das Reagensglas umkehren kann, ohne dass die Flüssigkeit herausfliesst; beim Erhitzen fällt er jedoch zusammen und färbt sich gelb. Nicht gefällt, weder heiss noch kalt, wird die Lösung durch Oxalsäure, schweflige Säure, Jodwasserstoffsäure, Weinsäure und Blausäure, jedoch hindern dieselben durchaus nicht die Fällung durch die anderen Säuren. Essigsäure und Phosphorsäure, welche nach dem Verf. ebenfalls die Wolframsäure nicht niederschlagen, hindern unter Umständen auch deren Fällung durch die anderen Säuren, Phosphorsäure unter jeder Bedingung, indem sie die gewöhnliche Wolframsäure äusserst schnell in Metowolframsäure überführt, Essigsäure jedoch nur, wenn sie in ziemlicher Menge in der Flüssigkeit vorhanden und letztere einige Minuten lang damit gekocht worden ist. Fügt man zu einer solchen gekochten Flüssigkeit, in welcher durch Salzsäure kein Niederschlag entsteht, Ammoniak im Ueberschuss und dann erst Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure, so fällt Wolframsäure nieder, während bei Anwendung von Phosphorsäure diess nicht der Fall ist.

Bestimmung der Salpetersäure in Wismuthverbindungen. — Heintz *) hatte behauptet, die Bestimmung der Salpetersäure in ihren Verbindungen mit Wismuthoxyd durch Kochen derselben mit Aetzbaryt, Neutralisation mit Kohlensäure, Fällung des im Filtrate erhaltenen Baryts mit Schwefelsäure und Wägung des schwefelsauren Baryts gebe keine genauen Resultate. Nach Ruge **) soll diess dagegen doch der Fall sein, wenn nur die Mischung von Aetzbaryt mit dem salpetersauren Wismuthoxyd so lange gekocht wird, bis das ausgeschiedene Wismuthoxyd völlig gelb erscheint. W. Lüddecke hat nun im Universitätslaboratorium zu Halle Versuche zur Aufklärung dieser Differenz angestellt, ***) deren Resultat die Bestätigung der Angaben von Ruge gewesen ist, indem er in neutralem salpetersaurem Wismuthoxyd

*) Pogg. Ann. LXIII, p. 84.
**) Journ. f. prakt. Chem. XCVI, p. 115
***) Annal. d. Chem u. Pharm. CXL, p. 277.

33,93 Proc. Salpetersäure, 48,29 Proc. Wismuthoxyd und 17,78 Proc. Wasser fand, während die Theorie 33,4 Proc. Salpetersäure, 47,9 Proc. Wismuthoxyd und 18,6 Proc. Wasser verlangt.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Tafel für die Erkennung der gebräuchlichsten Alkaloïde in einer Flüssigkeit, welche nur eines derselben enthält.

1. Man versetzt die Lösung mit Kali.
   - Starker Geruch. Man schüttelt mit Aether und verdampft auf einem Uhrglase: es bleiben ölige Tropfen, welche
     - nach Tabak riechen und mit SO_3, $HO + PtCl_2$ einen Niederschlag = Nicotin,
     - mit verdünnter Schwefelsäure und Platinchlorid keinen Niederschlag = Coniin geben.
   - Es entwickelt sich kein Geruch. Abwesenheit der flüchtigen Alkaloïde.

2. Man versetzt die Lösung tropfenweise mit verdünnter Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaction.
   - Kein Niederschlag. Abwesenheit aller freien Alkaloïde.
   - Niederschlag, der im Ueberschuss von Kali
     - sich löst: Morphin, od. Atropin. Man verdampft die ursprüngliche Lösung zur Trockne und setzt zum Rückstande
       - Aether,
         - er löst sich = Atropin,
         - er löst sich nicht = Morphin.
       - NO_5, HO: gelbrothe Färbung = Morphin,
     - ungelöst bleibt: Abwesenheit von Morphin und Atropin.

3. Man versetzt die Lösung mit 2—3 Tropfen Salzsäure und dann mit doppeltkohlensaurem Natron bis zur Sättigung der Salzsäure.
   - Kein Niederschlag: Abwesenheit von Chinin, Cinchonin und Narcotin.
   - Niederschlag: Anwesenheit von Chinin, oder Cinchonin, oder Narcotin.

4. Man versetzt die Lösung mit Ammon im Ueberschuss. Der entstandene Niederschlag	löst sich: Anwesenheit von Chinin oder Codeïn. Man verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in SO_3,HO und setzt zu dieser Lösung KO,CO_2.	Sofortiger Niederschlag, löslich in Aether = Chinin. Niederschlag erst nach 24 Stunden, unlöslich in Aether = Codeïn.
	löst sich nicht. Anwesenheit von Cinchonin oder Narcotin. Man schüttelt den Niederschlag mit Aether;	er löst sich = Narcotin (blutrothe Farbe mit NO_5), er löst sich nicht = Cinchonin.

5. Man verdampft die Lösung zur Trockne, bringt den Rückstand in ein Uhrglas und behandelt ihn mit SO_3,HO; man erhält:

a) eine farblose Lösung, welche erhitzt eine olivengrüne Farbe annimmt = Strychnin (Reaction mit SO_3,HO und $KO, 2\,CrO_3$),

b) eine rosafarbige Lösung, die auf Zusatz von NO_5,HO lebhaft roth wird = Brucin,

c) eine gelbe Lösung, welche ins Carmoisin- und Blutrothe übergeht = Veratrin,

d) eine blutrothe Färbung ohne Lösung = Salicin. Die Lösung mit Salzsäure gekocht, liefert einen krystallinischen Niederschlag von Saliretin (?),

e) eine hellrothe Lösung, die mit Wasser verdünnt blassgrün wird
Der ursprüngliche Rückstand gibt mit concentrirter Salzsäure eine grüne Färbung } Digitalin.

Auffindung der gebräuchlichsten Alkaloïde in Flüssigkeiten, die mehrere derselben enthalten können.

I. Man versetzt einen Theil der concentrirten Lösung mit Kalilauge.

1. Es entwickelt sich kein Geruch. Abwesenheit flüchtiger Alkaloïde.

2. Es entwickelt sich ein starker Geruch.

Man schüttelt mit Aether und verdampft die ätherische Lösung auf einem Uhrglase. Es bleiben ölige Tropfen zurück:

a) dieselben lösen sich leicht in Wasser auf und die Lösung gibt mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt einen Niederschlag = Nicotin,

b) dieselben lösen sich nicht oder die Flüssigkeit wird milchig. Man filtrirt. Die klare Flüssigkeit kann Nicotin enthalten. Der

Rückstand enthält das Coniin. (Gibt mit ClH und Platinchlorid keinen Niederschlag und zeichnet sich durch den eigenthümlichen Geruch aus.)

II. Man versetzt einen Theil der concentrirten Lösung mit sehr wenig Kalilösung.

1. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit fixer Alkaloïde.

2. Es entsteht ein Niederschlag: Man setzt Kali im Ueberschuss zu.

a) Der Niederschlag löst sich wieder. Abwesenheit aller Alkaloïde ausser Morphin und Atropin. Man fügt der Lösung doppelt kohlensaures Natron zu und verdampft zur Trockne.

aa) Der trockne Rückstand löst sich in Wasser. Abwesenheit von Morphin und Atropin.

bb) Der Rückstand ist in Wasser unlöslich. Man schüttelt mit Aether.

α. Er löst sich auf = Atropin (Controle durch die Identitätsreaction).

β. Er ist unlöslich = Morphin. (Controle wie oben.)

b) Der Niederschlag löst sich nicht oder nur theilweise. Man filtrirt, verfährt mit dem Filtrat nach II 2 a, wäscht den Filterrückstand aus, trocknet denselben, löst ihn in Salzsäure auf und neutralisirt mit doppelt kohlensaurem Natron.

aa) Die Lösung bleibt klar. Abwesenheit von Narcotin und Cinchonin, vielleicht auch von Chinin und Codeïn. Man verdampft die Flüssigkeit zur Trockne und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser.

α. Es erfolgt Lösung: Abwesenheit von Alkaloïden.

β. Er löst sich nicht. Mögliche Anwesenheit von Veratrin, Brucin und Strychnin. Man behandelt den trocknen Rückstand mit absolutem Alkohol.

αα. Er löst sich. Anwesenheit von Brucin und Veratrin. Man verdampft die Lösung zur Trockne, theilt den Rückstand in zwei Hälften und prüft auf Brucin mit concentrirter Salpetersäure (hoch- dann gelbrothe intensiv gefärbte Lösung) und auf Veratrin mit conc. Schwefelsäure (anfangs gelbe, später blutroth werdende Lösung).

ββ. Er löst sich nicht oder nicht vollständig. Man filtrirt, behandelt das Filtrat nach II 2 b aa

und prüft den Rückstand mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Strychnin.

bb) Die Flüssigkeit enthält einen Niederschlag. Man filtrirt, verfährt mit dem Filtrat nach II 2 b aa, wäscht den Filterrückstand aus, nimmt ihn mit Salzsäure auf und versetzt mit Ammon im Ueberschuss.

α. Es gibt eine klare Lösung. Abwesenheit von Cinchonin und Narcotin, mögliche Anwesenheit von Chinin und Codeïn. Man verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in wenig Schwefelsäure und versetzt mit kohlensaurem Natron.

αα. Er löst sich und die Lösung trübt sich erst nach 24 Stunden: Codëin.

ββ. Er löst sich nicht, ist aber löslich in Aether und gibt mit Salzsäure aufgenommen auf Zusatz von Chlorwasser und später von Ammon eine smaragdgrüne Färbung: Chinin.

β. Es gibt keine klare Lösung. Man filtrirt, prüft das Filtrat wie nach bb *α*, wäscht den Filterrückstand aus und setzt zu einem Theil davon Salzsäure, Ammon im Ueberschuss und Aether.

αα. Der entstandene Niederschlag löst sich in Aether: Abwesenheit von Cinchonin, mögliche Anwesenheit von Narcotin.

ββ. Der Niederschlag löst sich nicht in Aether: Cinchonin.

Einen zweiten Theil des Filterrückstandes von *β* behandelt man mit verdünnter Schwefelsäure, viel Aether und Braunstein, kocht, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Ammon; ein entstehender Niederschlag deutet auf Cinchonin.

Einen dritten Theil des genannten Filterrückstandes versetzt man mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure und einem Tropfen Salpetersäure; die Entstehung einer intensiv rothen Flüssigkeit deutet auf Narcotin.

Diese von Maury in l'Union pharmaceutique 1866 Nr. 8, sowie auch in dem Jahrbuch d. Pharm. Bd. 26, p. 222 mitgetheilten Tafeln stimmen der Hauptsache nach mit den Methoden überein, welche

Fresenius zur Auffindung eines und mehrerer Alkaloïde in seiner Anleitung zur qualitativen Analyse beschrieben hat. Da Maury jedoch auch das Atropin, Codëin, Digitalin, Coniin und Nicotin berücksichtigt, so haben wir geglaubt, den Tafeln hier einen Platz einräumen zu müssen.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a) Elementaranalyse.

Zur Elementaranalyse organischer Körper. Nach den Erfahrungen von Rochleder *) ist es mit Ausnahme sehr weniger Fälle zweckmässiger, die zu analysirenden Körper in einem Strome von Kohlensäure oder Wasserstoffgas zu trocknen, als in Berührung mit der Luft. Rochleder bedient sich dazu der folgenden Vorrichtung, die sich als zweckmässig uud zeitsparend bewährt hat.

Der Trockenkasten ist so construirt, wie sie Desaga in Heidelberg nach Bunsen's Angabe anfertigt: viereckig, von Kupferblech, die Höhe beträgt 16 Zoll, die Tiefe 4 Zoll, die Breite 9 Zoll. Die Vorrichtung zum Anbringen eines Thermostaten und eines Thermometers ist ganz so, wie bei dem Trockenkasten von Bunsen. An den beiden schmalen Seiten sind zwei Oeffnungen von 2 1/2 Zoll über dem Boden ausgeschnitten und zwei cylinderförmige Ansätze von Kupfer befestigt. Durch diese wird ein Stück einer 3/4 Zoll weiten Glasröhre gesteckt, die durch den ganzen Kasten horizontal hindurchgeht und links und rechts bis 2 Zoll aus dem Kasten hervorragt. Auf der einen Seite wird die Glasröhre mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen. Das durch die Bohrung gesteckte Glasrohr, durch welches das Gas eintreten soll, ist innerhalb des Pfropfens umgebogen, so dass auch bei einem raschen Gasstrome keine Substanz aus dem Schiffchen weggeführt werden kann. Auf der zweiten Seite ist die Trockenröhre ebenfalls mit einem durchbohrten, mit Glasrohr versehenem Stopfen verschlossen. Die zu trocknenden Substanzen können in demselben Schiffchen zum Trocknen gebracht werden, in welchem man sie später in die Verbrennungsröhre bringt. Das über die Substanzen gegangene Gas kann durch eine Chlorcalciumröhre geleitet werden, aus deren Gewichtszunahme man ersehen kann, ob die Substanz noch Wasser verliert etc. Um einen ganz gleichmässigen, lange andauernden Gasstrom zum Trocknen benutzen zu können, entwickelt Rochleder die Gase aus einem aus

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 100, p. 251.

Gutta-Percha gefertigten Apparate. Der Apparat besteht aus drei Theilen. Das äussere, cylindrische Gefäss aus Gutta-Percha ist 18 Zoll hoch und hat 10 Zoll im Durchmesser, es ist unten mit einem flachen Boden versehen und oben offen. Einen halben Zoll von dem oberen Rande entfernt sind 4 Oeffnungen durch die Wand gebohrt, durch welche 2 Stäbe hindurchgesteckt werden können. In dieses Gefäss stellt man den cylindrischen Behälter, in dem sich Marmor oder Zink in grösseren, compacten Stücken befindet. Das untere Dritttheil des Gefässes ist mit Sand oder Bleischroten gefüllt und mit einem Deckel von Gutta-Percha abgeschlossen. Die zwei oberen Dritttheile dienen zur Aufnahme des Zinks oder des Marmors und die Wand ist siebförmig durchlöchert. Oben ist das Gefäss offen. In das äussere Gefäss wird nun ein zweiter Cylinder von Gutta-Percha, der unten offen ist, oben in der Mitte einen röhrenförmigen Ansatz besitzt, und am unteren, freien Rande Ausschnitte hat, hineingestellt. Dieser Cylinder hat eine Weite von 6 $^1/_2$ Zoll und eine Höhe von 9 $^1/_2$ Zoll. Durch 2 Stäbe, die durch die 4 Oeffnungen des äusseren Cylinders gesteckt werden, wird dieser innere Cylinder in seiner Stellung unverrückt festgehalten. In den röhrenförmigen Ansatz des inneren Cylinders wird ein durchbohrter Stopfen gesteckt, durch dessen Durchbohrung die mit Kautschukrohr und Quetschhahn versehene Gasleitungsröhre geht. Der Gebrauch des Apparates ist ohne Weiteres verständlich. Man stellt den Behälter mit Zink oder Marmor gefüllt in den äusseren Cylinder, stülpt den inneren Cylinder über das Behältniss in den äusseren Cylinder und befestigt ihn durch die beiden Stäbe, die man durch die Oeffnungen des äusseren Cylinders steckt; man steckt den Stopfen mit der durchgehenden Glasröhre, an welcher das Kautschukrohr mit dem Quetschhahn befestigt ist, in die Röhre, welche sich oben in der Mitte des inneren Cylinders befindet und giesst die verdünnte Salz- oder Schwefelsäure in den Raum zwischen den beiden Cylindern. Die Säure gelangt durch die Ausschnitte am unteren Rande des inneren Cylinders in dessen Inneres, steigt empor, während die Luft entweicht und kommt endlich mit dem Zink oder Marmor in Berührung. Sobald reines Gas ausströmt, wird der Quetschhahn geschlossen. Das Gas drückt im inneren Cylinder die Flüssigkeit hinab, so dass zuletzt der Marmor oder das Zink ausserhalb der Flüssigkeit zu stehen kommen, wodurch die Gasentwickelung aufhört. Durch den Quetschhahn wird der Gasstrom regulirt, der bei den angegebenen Dimensionen des Apparates 48 Stunden und länger gleichmässig andauert. Man ist so in den Stand gesetzt, ohne Zeitverlust tagelang eine Substanz bei einer constanten

Temperatur in einem Strome von Kohlensäure oder Wasserstoffgas zu trocknen.

Rochleder empfiehlt ferner das schon vielfach angewandte Verfahren, das Verbrennungsrohr bei der Analyse im Gasofen in eine Rinne von Eisenblech, die mit Magnesia bestreut ist, zu legen. Dadurch wird bekanntlich das Glas verhindert, wenn es erweicht, an die Rinne anzuschmelzen. Sorgt man ferner für ein gleichmässiges, langsames Erhitzen und Erkalten, so hält die Röhre, wenn im Schiffchen mit Kupferoxyd verbrannt wird, viele Verbrennungen aus. Rochleder hat eine Röhre zu 150 Analysen brauchen können.

Zur Elementaranalyse hygroskopischer Substanzen. Um bei der Elementaranalyse sehr hygroskopischer Substanzen den Wasserstoff möglichst genau zu finden, wägt W. Stein *) die nur an der Luft oder im Exsiccator getrocknete Substanz in einem Schiffchen ab und bringt dieses in die zur Analyse vollständig hergerichtete Verbrennungsröhre. Damit der Versuch durch die Wärmeleitungsfähigkeit der untergelegten Blechrinne nicht gefährdet werde, ist es zweckmässig, diese nicht länger als die Kupferoxydschicht zu nehmen, so dass die Stelle unter dem Schiffchen von der Rinne freibleibt.

Ist die Dichtigkeit des Apparates in bekannter Weise geprüft, so zündet man hinter dem Schiffchen in einem Abstande von 3—4" ein oder zwei Brenner an und leitet einen auf diese Weise erhitzten und trockenen Luftstrom langsam über die Substanz im Schiffchen. Gewöhnlich erscheint jetzt sehr bald Wasser im Chlorcalciumrohr und verschwindet nach einiger Zeit wieder, ohne auch bei etwas stärkerer Erhitzung des Luftstroms und Abkühlung der Kugel des Chlorcalciumrohrs durch Aether, wieder zum Vorschein zu kommen. Ist dieser Punkt erreicht, so wird der Apparat wieder auf seine Dichtigkeit geprüft und darauf die einzelnen Theile gewogen. Das Gewicht des Kaliapparates mit der dazu gehörenden Kaliröhre lässt erkennen, ob eine Zersetzung der Substanz stattgefunden hat, und die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs gibt den Wassergehalt. Zeigte sich in dem Chlorcalciumrohr während des Trocknens gar kein Wasser, so ist die Wägung nichtsdestoweniger vorzunehmen, da es bei geringem Wassergehalt der Substanz oder höherer Temperatur des Luftstroms wohl vorkommen kann, dass kein Wasser in der Kugel verdichtet wird. — Während

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 100, p. 55.

dieser Wägungen geht der Luftstrom ohne erhitzt zu werden, ununterbrochen durch die Röhre, und sobald sie ausgeführt sind, kann die Verbrennung der nun vollkommen trockenen Substanz beginnen. Anstatt durch Abkühlung der Chlorcalciumröhre zu prüfen, ob die Austrocknung vollendet, ist es sicherer, nach der Wiederanfügung aller Apparate noch eine Zeit lang zu erhitzen und zum zweiten Mal die Chlorcalciumröhre zu wägen.

In Fällen, wo eine höhere Temperatur nöthig ist, um das chemisch gebundene Wasser auszutreiben, hängt Stein an vier dünnen Drähten ein Kupferblech zwischen Brenner und Röhre, an der Stelle, wo das Schiffchen steht, auf, schiebt ein Thermometer dazwischen und zündet nun einen Brenner unter dem Blech an. Die Temperatur in der Röhre ist selbstverständlich etwas niedriger als die Angabe des Thermometers. Durch Lösen der Drähte lässt sich nach beendigter Austrocknung das Blech leicht entfernen. Stein hat die Brauchbarkeit dieser Methode durch eine Anzahl Beleganalysen bewiesen, und führt noch zu ihren Gunsten an, dass neben der wichtigen Controle über etwa stattgefundene Zersetzung, die sie gewährt, auch schnelle Ausführbarkeit ihr zur Empfehlung gereicht.

b) Bestimmung näherer Bestandtheile.

Analyse der zusammengesetzten Aether durch Titrirung. Wanklyn *) macht darauf aufmerksam, dass die Reinheit zusammengesetzter Aether durch die Elementaranalyse allein meistens nicht festgestellt werden kann, indem geringe Beimischungen von Alkohol nur unbedeutende Differenzen in der procentischen Zusammensetzung bewirken. So gab die Elementaranalyse von reinem Essigäther und solchem, dem 10 Proc. Weingeist zugemischt waren, im Kohlenstoffgehalt nur eine Differenz von 0,23 Proc. und für den Wasserstoff von 0,4 Proc. Aehnliche Resultate wurden bei einer Elementaranalyse von reinem Essigsäure-Amyläther und solchem, der mit 10 Proc. Amylalkohol versetzt war, erhalten. Wanklyn schlägt daher vor, die Analyse zusammengesetzter Aether auf maassanalytischem Wege auszuführen. Zu diesem Zweck wird eine abgewogene Menge des Aethers mit einem Ueberschuss einer titrirten etwa 6 procentigen alkoholischen Kalilösung eine zeitlang digerirt und nach beendigter Zersetzung des Aethers der Ueberschuss des zugesetzten Kalis mit einer etwa 4procentigen Schwefelsäure von bekann-

*) The Journ. of the Chem. Soc. Vol. 5, p. 170.

tem Gehalt zurücktitrirt. Das Digeriren des Aethers mit der abgemessenen alkoholischen Kalilösung wird in einer langhalsigen Flasche ausgeführt, und in der Regel erfolgt die Zersetzung leicht und rasch, ist dieses jedoch nicht der Fall, so muss die Zersetzung in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade ausgeführt werden. Wanklyn hat sich ferner durch Versuche überzeugt, dass die Stärke einer alkoholischen Kalilösung durch 14 tägiges Aufbewahren in einer gutverstopften Flasche ebensowenig wie durch kurzes Digeriren bei 100° verändert wird. — F. Mohr*) hat übrigens schon vor Jahren die Maassanalyse für zusammengesetzte Aether in Vorschlag gebracht, aber auch gleichzeitig darauf aufmerksam gemacht, dass die Titrirung des Essigäthers keine von den schärfsten alkalimetrischen Methoden ist. Der Grund hiervon liegt nach Mohr in der Gegenwart des essigsauren Kalis. „Kommt nämlich — so fährt Mohr fort — Kleesäure zu dieser Lösung, so wird nach der Sättigung des freien Alkalis das essigsaure zersetzt, und die in Freiheit gesetzte Essigsäure bewirkt die Reaction. Da deren Menge überhaupt gering ist und dieselbe auch nicht stark auf Lackmus wirkt, so erscheint der Farbenwechsel etwas verdunkelt. Sobald die blaue Farbe einmal violett geworden ist, bleibt sie selbst bei Zusatz von mehreren Tropfen so, und man muss dann mit Kali rückwärts auf Blau gehen.“

Eiweissbestimmung nach dem Principe der optischen Milchprobe.**) Es ist Alfred Vogel***) nach mehrfachen Versuchen gelungen, auf das Princip der optischen Milchprobe eine Bestimmungsmethode des Albumingehalts eiweisshaltiger Flüssigkeiten zu gründen, die nach den bisherigen Versuchen von A. Vogel jun. sowohl durch Einfachheit des Verfahrens als durch Genauigkeit der damit erzielten Resultate sich auszeichnet und somit in der Reihe physiologisch- und pathologisch-chemischer Untersuchungen als eine erfreuliche Errungenschaft begrüsst werden darf. Das Verfahren, um z. B. den Eiweissgehalt eines Urins zu bestimmen, ist folgendes: Der Urin, wenn nicht klar, wird filtrirt, und wenn nicht sauer, mit Essigsäure angesäuert. Dann werden starke Verdünnungen dieses Urins, 90 Thle. Wasser und 10 Thle. Harn, 95 Thle. Wasser und 5 Thle. Harn, 97 Thle. Wasser und 3 Thle. Urin u. s. w. dargestellt und immer Proben davon ge-

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, II Aufl., p. 140.

**) Siehe diese Zeitschrift Bd. 2, p. 103.

***) Sitzungsberichte der k. bayer. Akad. 1867. Heft 1 u. 2, p. 302.

kocht. Es kommt nun ein Moment, wo beim Kochen keine wirklichen Flocken, sondern nur milchige Trübungen entstehen; ganz kleine Flocken lassen sich im frischen Zustande ebenfalls noch zu einer einfachen Trübung zerschütteln. Um nun aber diese Trübung mehr nach ihrem Werthe zu fixiren, dient ein ähnliches Gläschen wie zur Milchprobe, nur mit viel grösserer Gläserdistanz. Es ist ein einfacher Trog von Blech nach Art einer tiefen Dachrinne, hinten und vorn mit einem Gläschen verschlossen. Die innere Gläserdistanz muss genau 6,5 CC. betragen; die Gläser selbst müssen natürlich parallel sein. — Damit diese Rinnen stehen, sind einfache Blechstücke so ausgeschnitten, dass der Trog gerade hineinpasst; am hinteren und vorderen Ende wird je eines derselben angelöthet. Diese Verstärkungsstücke gestatten auch, die keilförmigen Glasscheiben fest einzudrücken, so dass man nur wenig Canadalack bedarf, um sie wasserdicht einzufügen. Diese Rinne wird zu ungefähr $^2/_3$ mit der zu untersuchenden, rasch abgekühlten trüben Flüssigkeit gefüllt und durch dieselbe hindurch nach einer brennenden Kerze in dunklem Raume, $^1/_4$ bis $^1/_2$ Meter Distanz, hindurchgesehen. Man macht nun so viele Verdünnungen, bis ein Punct erreicht ist, wo die Form des Lichtkegels nicht mehr unterschieden, sondern auch bei möglichster Annäherung an das Licht nur eine allgemeine Helligkeit wahrgenommen werden kann. Dieser Punkt hat sich als der fixeste herausgestellt.

Dragendorff hat gegen 50 chemische Bestimmungen eiweisshaltiger Urine durch Kochen und Wägen ausgeführt, um die erhaltenen Resultate mit den Zahlen der optischen Prüfungsmethode vergleichen zu können. Seine an A. Vogel jun. mitgetheilten Resultate, sowie die von letzterem selbst ausgeführten vergleichenden Bestimmungen zeigen grosse Uebereinstimmung. Als Hauptresultate der Versuchsreihe, welche jedoch noch nicht ganz geschlossen ist, ergibt sich, dass 1 Proc. Harn und 99 Proc. Wasser bei dieser Gläserdistanz 2,3 Proc. Albumin; 4 Proc. Harn und 96 Proc. Wasser 0,6 Proc. Albumin entsprechen u. s. w. Vier bis fünf Verdünnungen genügen gewöhnlich, um den richtigen Punkt zu treffen und es kann somit ohne besondere Geschicklichkeit in längstens $^1/_2$ Stunde eine Albuminbestimmung ausgeführt werden.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

C. D. Braun.

Ueber die Prüfung der Kuhmilch mit besonderer Berücksichtigung der Milchpolizei ist von Friedrich Goppelsröder*) eine grössere Abhandlung veröffentlicht worden, in welcher er die verschiedenen Methoden zur Prüfung kurz beschreibt und eine grosse Reihe von ihm ausgeführter Analysen tabellarisch zusammenstellt. Ich referire zunächst über Goppelsröder's Arbeit, und werde dessen Mittheilungen dann die von J. Feser und das neue Verfahren zur Milchuntersuchung von R. Pribram folgen lassen.

Die vorgeschlagenen Methoden zur Prüfung der Milch sind von zweierlei Art, nämlich chemische und physikalische.

1. Chemische Methoden. Brunner**), Al. Müller***), G. Hoyermann†) haben Methoden zur Bestimmung der Buttermenge in der Milch beschrieben und schliessen hieraus auf deren Qualität. Goppelsröder ist der Ansicht, dass sich die Bestimmung der Buttermenge zur Beurtheilung der Güte der Milch nicht eignet und erinnert dabei an die Versuche von Chevallier††). Der Verf. sagt: „Einzelanalysen führen sicher oft zu falschen Schlüssen, mannigfaltige physiologische und pathologische Verhältnisse des milchenden Thieres beeinflussen nicht nur die Menge der Butter, sondern auch jedes Bestandtheiles der Milch.“ Vernois und Becquerel†††) haben vorgeschlagen, die Menge des Zuckers zu bestimmen, da dieser Bestandtheil am wenigsten schwankend in der Milch sei und auch leicht zu bestimmen. Lade*†) hingegen beurtheilt die Güte nach dem Caseïngehalt, welchen er mit salpetersaurer Quecksilberlösung bestimmt. Man

*) Verhandlungen der Baslerischen naturforschenden Gesellsch. 1866.

**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 73, p. 320; über Milchanalyse siehe auch Daubrawa, ebendaselbst Bd. 78, p. 426.

***) Ebendaselbst Bd. 82, p. 13.

†) Diese Zeitschrift Band 3, p. 159.

††) Ann. d'hygiène 1856, p. 369.

†††) Ebendaselbst 1857, p. 278.

*†) Polyt. Centralbl. 1852; E. Monier (Compt. rend. Bd. XLVI, p. 256) bestimmt das Caseïn mittelst Chamäleonlösung.

mag nun, sagt Goppelsröder, den einen oder den anderen Bestandtheil bestimmen, immer bedenke man, dass die richterliche Behörde alle möglichen Einflüsse berücksichtigen muss und erst dann zu strafen berechtigt ist, wenn die äusserste Grenze des jemals beobachteten Mischungsverhältnisses überschritten worden ist. In Betreff der Gesammtbestimmung der festen Stoffe der Milch, des Extractes, worauf von Baumhauer Werth legt, bemerkt der Verf., dass hieraus allerdings in sehr frappanten Fällen auf Abrahmung oder Wasserzusatz geschlossen und darauf basirt ein richtiges Urtheil gefällt werden könne, namentlich wenn man noch den Rahmgehalt bestimmt. Diess geht jedoch nur bei Milch ganzer Stallungen. Bei der Untersuchung einer grösseren Anzahl von Milchsorten auf die Menge der festen Stoffe (des Extractes) und der Mineralsalze (der Asche) ist der Verfasser zu der Ueberzeugung gelangt, dass auf keine dieser Bestimmungen ein Urtheil gegründet werden darf; denn es gibt Milchsorten mit 10 Proc. absichtlich zugesetztem Wasser, welche ganz ebensoviel Extract und Asche wie reine Milch liefern.

Die Extractbestimmung muss mit aller Sorgfalt ausgeführt werden. Bei kleinen Milchmengen, 15 bis 25 CC., erhält man durch blosses Eindampfen der Milch in einer Platinschale auf dem Wasserbade bei fleissigem Zertheilen der sich bildenden Haut mittelst eines Platinspatels und darauf folgendes Trocknen bei 100° (im Trockenschranke) zwar keine ganz genauen, aber immerhin für die Milchpolizei brauchbare Resultate. Zur Extractbestimmung sind bekanntlich verschiedene Zusätze vorgeschlagen worden, so z. B. von v. Baumhauer*) Quarzsand, von Haidlen**) bei 100° getrockneter Gyps, von Wicke***) schwefelsaurer Baryt. Die letzteren beiden Zusätze sind nach dem Verf. deshalb nicht empfehlenswerth, weil man mit der Extractbestimmung gewöhnlich auch eine Aschenbestimmung verbindet und die Sulfate daher leicht beim Glühen durch die organischen Substanzen reducirt werden, so dass man den Aschengehalt hierdurch niedriger findet, als er in der Wirklichkeit ist. — Man hat auch die Wassermenge direct zu bestimmen gesucht, so z. B. Zenneck unter Anwendung des Hydrolactometers. Hiernach wird die Milch in einen Cylinder abgemessen, mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt, erwärmt und

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 84, p. 157; siehe auch Otto, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 102, p. 57.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 45, p. 274.

***) Ebendaselbst Bd. 98, p. 124.

die Molke in einen zweiten Cylinder filtrirt. Letzterer hat eine Marke, welche die äusserste Grenze der normalen Milchquantität angibt; ein Mehrbetrag deutet auf betrügerisch zugesetztes Wasser. Ueber die Brauchbarkeit dieser Methode hat sich der Verf. nicht ausgesprochen.

2. Physikalische Methoden. Dieselben gründen sich auf das Verhalten zu polarisirtem Licht, die Bestimmung der Undurchsichtigkeit und auf die Bestimmung des specifischen Gewichtes. Der Zuckergehalt lässt sich wohl rasch mit Hülfe des Polarisationsapparates in der vom Caseïn und Albumin abfiltrirten Flüssigkeit bestimmen, hat jedoch zur Beurtheilung der Güte der Milch keinen besonderen Werth, da er, wie oben erwähnt, selbst bei normaler Milch ein schwankender ist.

Prüfung der Alfr. Vogel'schen Probe.*) In ähnlicher Weise wie früher W. Casselmann diess Verfahren näher geprüft hat,**) unternahm auch Johann Feser***) eine Untersuchung. Letzterer hat ausserdem die nöthigen Instrumente etwas modificirt und das ganze Verfahren nach seiner Ansicht praktischer gemacht.

Das Beobachtungsglas stellte der Verf. auf folgende Art dar: Zwei farblose, überall 2 Mm. dicke, 16 Cm. hohe und ebenso breite Glasplatten werden an den Rändern mit Glasleisten verbunden, an welche die Glasplatten durch concentrirte Schellacklösung so befestigt werden, dass nach dem Trocknen des Schellacks die Glasplatten nach genauer Messung 4,5 Mm. Abstand haben und der freie Raum zwischen den Glasplatten 10 Cm. an Höhe und gleichviel an Breite beträgt. Dieses Probeglas ist an allen Stellen gut verschlossen und hat nur am oberen Ende an einer Seite eine 4,5 Mm. weite und 1 Cm. breite Oeffnung, die in das Innere des Apparates führt. Statt eines Mischglases hat der Verf. eine Kugelpipette, die bis zur Marke 25 CC. Flüssigkeit fasst, benutzt und für die Abmessung der Milch eine Pipette mit Kubikmillimetergraden angewendet. Die Art und Weise der Anwendung dieser Apparate ist folgende:

Mittelst der Kugelpipette werden 25 CC. reines Brunnenwasser in das Probeglas gebracht, welches dadurch etwa zu $^3/_4$ angefüllt wird. Das Probeglas kommt dann in die linke Hand und mit der rechten lässt man aus der mit Milch gefüllten Pipette anfangs 0,5, dann 0,2 CC.,

---

*) Diese Zeitschrift Bd. 2, p. 103.

**) Ebendaselbst p. 447.

***) Siehe dessen Schrift: „Der Werth der bestehenden Milchproben für die Milchpolizei etc.“ München, L. A. Fleischmann's Buchhandlung 1866.

später nur tropfenweise die Milch durch die Oeffnung in den Apparat fliessen. Nach jedem Zusatz wird der Inhalt des Probeglases, welches zugleich Mischglas ist, gut umgeschüttelt. Die milchhaltende Pipette wird während des ganzen Vorgangs nicht entleert, also auch nicht neu gefüllt, sondern sie wird — bei der Prüfung jedes Zusatzes im Probeglas vor dem Licht — gut geschlossen gehalten, so dass ohne Addition bei Beendigung der Probe die Zahl der verbrauchten Kubikmillimeter Milch an der Pipette sofort abgelesen werden kann.

Nach Feser ist es auf angegebene Art leicht eine Milchprobe in der Hälfte der Zeit zu beendigen, wie sie bei Anwendung eines Greiner'schen Instrumentes beansprucht wird.*)

Verdünnungen der Milch mit Wasser. Aus zwei Versuchsreihen, die Feser angestellt hat, schliesst derselbe, dass die Verdünnungen der Milch mit Wasser durch diese sog. optische Probe zwar angezeigt werde, aber nicht in der Weise, dass eine Regelmässigkeit daraus abzuleiten ist, die zur Ermittelung eines gemeinschaftlichen Coëfficienten führen würde. Bei halb Milch, halb Wasser erhielt der Verf. nicht wie Vogel etwas mehr als eine Verdoppelung der ursprünglichen Zahl, sondern bei zwei Versuchen etwas weniger, nämlich statt 3,12 nur 3,06 und für 3,56 nur 3,32. Feser bemerkt „Die Vogel'sche Milchprobe hat Schwankungen zu berücksichtigen, die 50 und viel mehr Procent zugesetztes Wasser übersehen lassen".

Einfluss verschiedener Mischwassermengen auf das Ergebniss der optischen Probe. Vogel's Ausspruch, dass das Verhältniss der Milch zum Wasser sich in keiner Weise ändert, wenn man den Versuch mit 10 oder mit 40 CC. Wasser vornimmt, hat Feser nicht ganz richtig gefunden, indem der Milchzusatz zu grösseren Mengen von Mischwasser nur annähernd einer einfachen Proportion entspricht; ausserdem verhalten sich verschiedene Milchsorten auch verschieden. Der Verf. bemerkt: „Bichlmayr**) fand für Vogel's unver-

*) Bei allen Versuchen des Verf. wurde die 3,5 Cm. hohe und 7 Mm. breite Flamme einer Stearinkerze benutzt. Die Kerze stand bei allen Versuchen an demselben Platze (mit dunklem Hintergrund, doppeltem Seitenlicht von zwei Fenstern). Das Probeglas wurde jedesmal 40 Cm. vom Licht weggehalten und zwar so, dass Auge, senkrecht gehaltener Apparat und Licht in gleicher Höhe sich befanden. Das Auge untersuchte 5 Cm. vom Probeglas entfernt und wurde die Probe für beendet betrachtet, wenn die Lichtcontour bei der angegebenen Entfernung vollständig verschwunden war.

**) Zeitschr. f. Biologie von Voit etc. 1865. Heft II.

änderte Methode einen mittleren Fehler von 0,112 CC. bei 2,18 CC. Milch, somit 5,1 Proc., während er den wahrscheinlichen für 0,040 CC. angibt. Er hat diess Verhalten benützt, um die Güte der Hoppe-Seyler'schen Modification *) der Vogel'schen Probe zu beurtheilen. Es kam von ihm nur eine Milchsorte zur Anwendung und gegenseitigen Vergleichung, woraus sich ergab, dass die Hoppe-Seyler'sche Methode den Vorzug verdiene, indem der mittlere Fehler viel kleiner (= 0,027 CC. bei 2,15 CC. Milch = 1,2 Proc.) und der wahrscheinliche Fehler etwa 0,010 CC. beträgt. Bei der Methode, Wasser bis zum Durchsichtigmachen der Milch zuzubringen, betrage der mittlere Fehler 0,037 CC. bei 2,25 CC. Milch = 1,6 Proc., der wahrscheinliche Fehler sei 0,015 CC., ist also auch geringer als bei der ursprünglich Vogel'schen Methode, die noch grössere Fehler bis zu 12 Proc. begehen lässt, wenn bei einem Milchverbrauch von 4 CC. letzterer nur von $^1/_2$ zu $^1/_2$ CC. berücksichtigt wird, wie diess Vogel vorschreibt. Auch die breite Marke des Vogel'schen Mischglases bedingt die grössere Fehlerquelle. Dass bei meinen Versuchen mit der Vogel'schen Probe der mittlere Fehler geringer, rührt von der genaueren Messung der Milch und des Mischwassers her, und deshalb ergibt auch meine Modification seines Verfahrens nur einen Fehler von circa 2,2 Proc., den ich aus den Versuchen berechnete."

Einfluss der Temperatur des Mischwassers bei der optischen Probe. Aus mehreren Versuchen des Verf. geht hervor, dass höhere Temperaturen von Milch und Mischwasser das Resultat der optischen Probe etwas ändern; es muss dann weniger Milch zugesetzt werden, um das Wasser undurchsichtig zu machen. Dieser Einfluss macht sich aber erst bei grossen Temperaturdifferenzen bemerklich. — Wieder erkaltete gekochte Milch verhält sich wie ungekochte von derselben Temperatur.

Nach einer Reihe von Prüfungen fasst Feser seine weiteren Resultate folgendermaassen zusammen:

a. Die Vogel'sche Angabe: „Je kleiner die Gläserdistanz, um so grösser der Milchverbrauch, und je grösser die Gläserdistanz, um so kleiner der Milchverbrauch" — ist richtig.

b. Der Milchverbrauch in gefärbten Gläsern ist bei der gleichen Distanz um Vieles kleiner als bei ungefärbten Gläsern.

c. Verschieden gefärbte Gläser ergeben verschiedenes Resultat, auch bei der gleichen Distanz.

*) Diese Zeitschr. Bd. 2, p. 446.

d. Der Einfluss der Tageshelle ist bei geringerer Distanz grösser auf das Ergebniss der optischen Probe als bei grösserer Gläserdistanz.

e. Tages- und Nachtuntersuchungen ergaben auch mit dunkelgefärbten Gläsern sehr abweichende Resultate: bei Nacht ist der Milchverbrauch grösser, bei Tag kleiner.

Verfälschungen, die auf Vermehrung der Undurchsichtigkeit berechnet sind, sind mit der Probe Vogel's nicht zu erkennen. Insbesondere gilt diess für Zusätze von Emulsionen; dieselben liefern mit der optischen Probe genau dasselbe Resultat als mit reiner Milch. So verbrauchte Feser von einer Mandelmilchemulsion, die aus 12 Grm. Mandeln und 90 Grm. Wasser bereitet worden, für 25 CC. Wasser 1.125 CC. bei ganz gleichem Verschwinden des Lichtkegels. Von Hanfmilch aus 15 Grm. Hanfsamen und 90 Grm. Wasser bereitet, waren 1,375 CC. erforderlich.

Der Verf. schliesst seine Untersuchungen mit den Worten:

„Die in neuerer Zeit so sehr besprochene und empfohlene Vogel'sche Methode ist für einen alleinigen Gebrauch für die Milchpolizei höchst unbrauchbar, wie meine Prüfung sicherlich ergeben hat; sie wird aber nützen an der Stelle des Crêmometers, das jetzt entbehrlich wird. Als Grenze, über die hinaus eine für ganz deklarirte Milch zu wenig Rahm enthielt, möchte ich vorläufig für die optische Butterprobe mit dem Greiner'schen Instrumente einen Milchverbrauch von 15 CC. (für mein Instrument etwa 5 CC.) bei der Untersuchung in einem finstern Raume empfehlen."

„Die neuen Modificationen der Vogel'schen Probe, besonders die Hoppe-Seyler'sche, sind nicht so passend für einen häufigen praktischen Gebrauch; mein Instrument genügt den Anforderungen der Praxis und der doch nur untergeordneten Stellung der optischen Probe als Ergänzung der Aräometer-Untersuchung."

Ein Instrument, welches direct das specifische Gewicht der Milch bei der jeweiligen Temperatur angibt, ist das Lactodensimeter von Quevenne*), welches in den grösseren Städten Frankreichs, namentlich in Paris von der Polizeibehörde zur Untersuchung der Milch angewandt wird. Die Einrichtung des Instrumentes kann als bekannt vorausgesetzt werden. Goppelsröder gelangte durch seine vielfachen Prüfungen zur Ueberzeugung, dass durch die specifische Ge-

*) Siehe dessen: „Instruction pour l'usage du lactodensimètre suivie d'une notice sur le lait" 1842.

wichtsbestimmung nach Quevenne bei Berücksichtigung der Temperatur der Milch, in zweifelhaften Fällen verbunden mit der Rahmbestimmung, Resultate erzielt werden, welche vollständig genügen, um den Experten dem Richter gegenüber zu einem sicheren Urtheile zu leiten; der Verf. hebt aber ausdrücklich den Werth der Rahmbestimmung für gewisse Fälle hervor. Wenn die Milch sehr butterreich ist, so sind ziemlich starke Zusätze von Wasser nicht zu entdecken, weder mit dem Lactodensimeter, noch mit irgend einem Aräometer. Wenn die Milch sehr reich an Käsestoff oder Zucker war und deshalb ein ziemlich hohes specifisches Gewicht hatte, so sind kleinere Wasserzusätze auch nicht zu erkennen; es sinkt dann im Gegentheil das möglicherweise auffallend hohe specifische Gewicht in die normalen Grenzen hinein.

Für wissenschaftliche Zwecke bleibt nach Goppelsröder nur eine Methode empfehlenswerth: die chemische Analyse, die directe Bestimmung aller einzelnen Bestandtheile. In der Hand des Praktikers leistet aber das Lactodensimeter in Verbindung mit dem Crêmometer vorzügliche Dienste. Nach Feser kann indessen auch nur die vollständige Analyse für die Milchpolizei sichere und brauchbare Untersuchungsresultate liefern.

Goppelsröder sowohl, als auch Feser haben die Milch verschiedener Kühe bei verschiedener Tageszeit untersucht und sind zu Resultaten gelangt, welche für den Landwirth von Interesse sind. Indem wir in diesem Puncte noch speciell auf deren angeführte Schriften verweisen, erwähnen wir nur noch, dass nach den Agriculturchemikern Kühn und Krocker die Milchprobe von Vogel den Milchprüfer in den Stand setzt, in kurzer Zeit und mit geringer Mühe die Milch einer grösseren Anzahl von Kühen auf ihren Fettgehalt genau zu untersuchen, und dass erst durch diess Verfahren eine gründliche, leicht und rasch ausführbare Controle der Qualität der Leistung eines Melkviehstandes ermöglicht ist.*)

Rich. Pribram**) hat auf Veranlassung von Wittstein verschiedene Versuche ausgeführt, um auf dessen schon früher gemachte Beobachtung***) hin — dass die Milch bei Zusatz eines Ueberschusses von Kochsalz durch das in feinen Flocken abgeschiedene Caseïn sich verdickt, so dass das Serum klar davon abfiltrirt werden kann — eine brauchbare Untersuchungsmethode zu gründen. Auf Grundlage seiner Versuche empfiehlt nun Pribram folgendes Verfahren:

---

*) Siehe landwirthsch. Zeitschr. f. d. Grossherzogthum Hessen 1866.

**) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. Bd. 16, p. 183.

***) Ebendaselbst Bd. 9, p. 31 u. 177 (4te Versuchsreihe).

1. „In ein Becherglas von etwa 4 Unzen Inhalt, dessen Tara man mittelst eines Diamants ein für allemal eingeschrieben hat, stellt man einen ebenfalls tarirten Glasstab, wägt 1000 Gran Milch nebst 360 Gran gereinigtem und gepulvertem Kochsalz, rührt einige Male um, stellt das Glas auf eine Platte von Eisenblech, erhitzt langsam zum gelinden Kochen, nimmt, nachdem diess einige Minuten gedauert hat, das Glas vom Feuer, stellt es nach dem Erkalten wieder auf die Wage, fügt seinem Inhalte noch so viel reines Wasser hinzu, dass derselbe 1400 Gran beträgt, und befördert die gleichmässige Mischung durch Umrühren mit dem Glasstabe. Nun lässt man von dem flüssigen Inhalte einige CC. an dem Glasstabe herunter auf ein Filter laufen, bestimmt in einer genau abgewogenen Menge des Filtrats den darin befindlichen Milchzucker mittelst alkalischer Kupfertartratlösung und berechnet das Ergebniss auf sämmtliche 1400 Gran (resp. 1000 Gran Milch)."

Der Verf. gebrauchte zu seinen Milchzuckerbestimmungen die sog. Fehling'sche Lösung, von welcher bekanntlich 10 CC. = 0,05 Grm. Traubenzucker entsprechen. Nach den Untersuchungen von Commaille und Millon*) reduciren aber 1,375 Theile Milchzucker genau dasselbe Volum der Kupferlösung wie 1 Theil Traubenzucker. 10 CC. der Fehling'schen Lösung entsprechen demnach 0,06875 Grm. (= 1,1 Gran) Milchzucker.

2. „Der übrige Inhalt des Becherglases sammt dem nicht verbrauchten Filtrate und etwa in das Filter gelangten festen Theilen wird in einer möglichst flachen Porzellanschale auf dem Wasserbade von allem anhängenden Wasser befreit, in einen weithalsigen Kolben gebracht, dreimal nacheinander mit Aether extrahirt, von den Auszügen der Aether in einem tarirten Becherglase verjagt und das Fett — die Butter — gewogen."

3. „Die mit Aether erschöpfte Masse bringt man in das erste Becherglas zurück, setzt reines Wasser hinzu, erhizt zum Kochen, giesst alles auf ein tarirtes Filter, wäscht mit am besten heissem Wasser so lange aus, bis das Filtrat kaum mehr auf Chlor reagirt, trocknet den Käsestoff bei 120° C. und wägt ihn."

Nach diesem Verfahren hat Pribram zwei Sorten Kuhmilch untersucht und darin gefunden:

*) Compt. rend. Bd. 59, p. 396; Dingler's polyt. Journ. Bd. 178, p. 458.

	I.	II.
Milchzucker	5,285 Proc.	3,350 Proc.
Fett (Butter)	3,100 »	3,000 »
Käsestoff	4,775 »	3,050 »

Colorimetrie. A. Müller *) hat ausführliche „Mittheilungen aus der Chromometrie" geliefert. Die Arbeit des Verf. zerfällt in vier Hauptabschnitte. 1) Chromometrische Methoden, 2) Farbenwechsel des Sonnenlichtes, 3) chromatische Verschiedenheiten einiger ammoniakalischer Kupfervitriollösungen und 4) chromatischer Abstand der neutralen und sauren von der ammoniakalischen Lösung des Kupfervitriols. In dem ersten Abschnitte spricht der Verf. von der Beleuchtung, den Contrastscheiben, den Complementärringen, der Untersuchungsweise verdünnter Lösungen und der geringer Mengen Lösung und schliesslich von der Bestimmung des Farbenabstandes verschiedener Lösungen. Die Arbeit des Verfassers gestattet keinen Auszug und verweisen wir daher auf die Originalmittheilung.

Zur Analyse natürlicher Gewässer. 1. Bestimmung der organischen Substanzen. Wiederholt haben wir schon Gelegenheit gehabt über das zu diesem Zweck von Forchhammer zuerst angewandte Verfahren mittelst Permanganatlösung zu berichten.**) Zu den verschiedenen Empfehlungen und Modificationen, welche diese Methode, so besonders durch Schrötter, Hervier, Monier, Woods, Miller u. A. erlitten hat, ist neuerdings noch eine weitere Abänderung gekommen, welche wir W. Kubel verdanken. Letzterer macht darüber in seiner empfehlenswerthen Schrift: „Anleitung zur Untersuchung von Wasser", Braunschweig, Frdr. Vieweg und Sohn, 1866, folgende Angaben, welche wir bei der präcisen Fassung mit des Verf. Worten hier aufnehmen.

Zur Bestimmung der organischen Substanzen wird eine verdünnte Chamäleonlösung verwandt, welche man bei Siedhitze (nach Monier bei 70°, nach Woods bei 60° C.) auf dieselben einwirken lässt; ausser dieser ist noch eine Oxalsäurelösung nöthig, welche im Liter 0,398 Grm. reine krystallisirte Oxalsäure enthält. Die Chamäleonlösung

---

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 99, p. 337—366.

**) Diese Zeitschrift Bd. 1, p. 246; Bd. 2, p. 425; Bd. 4, p. 462; siehe auch: Jul. Löwe ebendaselbst, Bd. 5, p. 23.

wird auf diese gestellt und ist soweit zu verdünnen, dass etwa 5 bis 6 CC. derselben genügen, um die Oxalsäure in 100 CC. obiger Lösung zu oxydiren. Die genaue Titrestellung dieser verdünnten Lösung muss dann unter genau denselben Umständen geschehen, welche später beim Titriren der organischen Substanzen zur Geltung kommen.

Die zur Oxydation von 10 CC. obiger Oxalsäurelösung nöthigen CC. Chamäleonlösung enthalten 2 Mgrm. übermangansaures Kali oder 0,505 Mgrm. zur Oxydation disponibelen Sauerstoff. Die Titrestellung der Chamäleonlösung geschieht folgendermaassen.

100 CC. destillirtes Wasser werden in einem etwa 500 CC. fassenden Kolben mit weitem Halse mit 10 CC. einer verdünnten Schwefelsäure versetzt, welche in 100 CC. 30 Grm. reine concentrirte Säure enthält, zum Sieden erhitzt, dann von der verdünnten Chamäleonlösung aus einer Blasebürette 3 bis 4 CC. hinzugegeben, die rothgefärbte Flüssigkeit 5 Minuten gekocht, darauf vom Feuer entfernt, aus einer in $^1/_{10}$ CC. getheilten Bürette mit gutem Ausflussrohr 10 CC. der verdünnten Oxalsäurelösung zulaufen gelassen und schliesslich die farblos gewordene Flüssigkeit bis zur schwachen Röthung mit Chamäleonlösung versetzt. So wurden bei mehreren Versuchen zur Oxydation der Oxalsäure in 10 CC. obiger Lösung 5,6 CC. Chamäleonlösung gebraucht, 1 CC. derselben enthält demnach $\frac{2}{5,6} = 0,357$ Mgrm. übermangansaures Kali *).

Zum Titriren der organischen Substanzen in Wasser werden 100 CC. desselben in dem Kolben von oben angegebener Grösse bis etwa $^2/_3$ eingekocht, um durch den fast nie fehlenden kohlensauren Kalk die etwa vorhandenen Ammonverbindungen zu zersetzen, dann annähernd durch Zusatz von destillirtem Wasser auf das frühere Volumen gebracht, 10 CC. der verdünnten Schwefelsäure zugesetzt, zum Sieden erhitzt und nun so viel von der verdünnten Chamäleonlösung zufliessen gelassen, dass die Flüssigkeit stark roth gefärbt ist und die Färbung auch nach dem nun 5 Minuten langen Kochen nicht verschwindet. Gewöhnlich genügten hierzu 5 bis 6 CC. obiger Lösung. Dann lässt man 10 CC. der Oxalsäurelösung zufliessen und titrirt darauf die farblos gewordene Flüssigkeit bis zur schwachen Röthung.

Was von der Chamäleonlösung mehr gebraucht ist, als zur Oxy-

*) Diese so stark verdünnte Lösung hat sich bis zum vollständigen Verbrauch, länger als 2 Monate, unverändert gehalten.

dation der zugesetzten Oxalsäure nöthig war, ist zur Oxydation der organischen Substanzen verwendet. 5 Theile organischer Substanz werden durch 1 Thl. übermangansaures Kali oxydirt*). Da die organischen Substanzen in Wasser indessen eine verschiedene Zusammensetzung haben, daher verschiedene Mengen Sauerstoff zur Oxydation bedürfen, so passt diese Angabe nicht für alle Fälle, kann jedoch als Anhaltspunkt dienen. Die Mengen organischer Substanz findet man durch Multiplication des Mehrverbrauchs an übermangansaurem Kali in Milligrammen mit der Zahl 5, oder durch Multiplication des Mehrverbrauchs in Kubikcentimetern mit 10 und durch Division der Anzahl CC., welche von der Chamäleonlösung zur Oxydation von 10 CC. Oxalsäurelösung nöthig sind, also hier durch 5,6. Man erfährt so die Menge (Theile) in 100000 Theilen Wasser.

Der Verfasser führt als Beispiele die Analyse dreier Wassersorten an, worin er die organischen Substanzen ausser nach dieser Methode auch durch Glühen des festen Rückstandes nach bekanntem Verfahren ermittelte. Die erhatenen Resultate sind folgende:

100000 Thle. Wasser enthalten:

nach der Titrirung mittelst Chamäleonlösung:	nach der Bestimmung durch Glühverlust:
2,14 Thle.	2,20 Thle.
6,25 „	6,00 „
6,80 „	11,30 „

Findet sich in einem Wasser salpetrige Säure, so kann eine Correction angebracht werden. 100 CC. des Wassers werden mit 10 CC. der verdünnten Schwefelsäure versetzt und dann Chamäleonlösung in der Kälte bis zur ersten schwachen Röthung zugefügt. Die verbrauchte Menge ist dann später von der Gesammtmenge der Chamäleonlösung abzuziehen.**)

2. Bestimmung der Härte des Wassers. Der Verfasser benutzt zur Feststellung der Seifenlösung Chlorbaryum, wovon 0,523 Grm. zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst werden. In Betreff der Einzelnheiten dieser Bestimmung müssen wir auf das angeführte Schriftchen verweisen.

---

*) Bestätigung der Erfahrungen von Woods (diese Zeitschr. Bd. 2, p. 425).

**) Hierzu muss ich jedoch bemerken, dass die Correction — sofern das obige Verfahren genau eingehalten wird — nicht zulässig erscheint, da beim Erhitzen des Wassers mit Schwefelsäure zum Sieden vorhandene salpetrige Säure, wenigstens theilweise, entweichen muss.

Prüfung der schwefelsauren Thonerde auf freie Säure. Nächst der Abwesenheit von Eisen ist die der freien Säure eine Hauptbedingung zu einer erfolgreichen Anwendung der schwefelsauren Thonerde in der Färberei und bei der Papierfabrication. Denn ein Thonerdesulfat, welches freie Säure enthält, zerstört das Ultramarin sehr schnell*), verändert die meisten anderen Farbstoffe, welche der Papiermasse zugesetzt werden, und gibt immer eine unvollkommene Leimung. Carl Giseke**) beschreibt nun zwei Methoden, wonach jenes Handelsproduct auf freie Säure geprüft werden kann.

Die erste Methode gründet sich auf die Schwerlöslichkeit der schwefelsauren Thonerde in absolutem Alkohol. Man zerreibt 5 Grm. des Sulfates sorgfältig mit 50 CC. absolutem Alkohol, gibt die Mischung auf ein Filter und wäscht mit absolutem Alkohol nach, bis das Filtrat 100 CC. beträgt. Die freie Schwefelsäure, welche sich nun im Alkohol gelöst befindet, wird mit Normalnatron und etwas Lackmustinctur auf bekannte Art titrirt. Da die neutrale schwefelsaure Thonerde in absolutem Alkohol nicht ganz unlöslich ist, so z. B. 100 CC. desselben mit reiner säurefreier schwefelsaurer Thonerde abgerieben und filtrirt 0,2 CC. Normalnatron beanspruchen, so sind von den verbrauchten Kubikcentimetern Normalnatron 0,2 CC abzuziehen oder allgemein die Menge, welche nöthig ist, um die saure Reaction der reinen schwefelsauren Thonerde verschwinden zu lassen; hat man jedoch mit einem Sulfat zu thun, welches grössere Mengen freier Schwefelsäure, 2 bis 3 Proc. enthält, so löst sich in dem stark sauren Alkohol ein grösserer Antheil schwefelsaurer Thonerde mit auf und bei der Titrirung erhält man sodann ein zu hohes Resultat. Aus diesem Grunde ist diese Methode zu einer genauen quantitativen Bestimmung der freien Säure nicht zu empfehlen; sie eignet sich aber zur annähernden Bestimmung und zu vergleichenden Prüfungen nach Giseke sehr gut.

Die zweite Methode gründet sich auf das verschiedene Verhalten neutraler und saurer schwefelsaurer Thonerde zu Blauholztinctur. Fügt man nämlich von letzterer einige Tropfen zu einer verdünnten Lösung von schwefelsaurer Thonerde oder von Kali- oder Ammoniakalaun, so entsteht eine sehr charakteristische tief violettrothe Färbung, sobald das Salz neutral war, enthielt dasselbe aber freie Säure, so entsteht eine sehr schwache bräunlich gelbe Färbung, die sogen. Holzfarbe,

*) Grundlage des Erkennungsmittels von W. Stein, diese Zeitschr. Bd. 5, p. 35 u. 289.

**) Dingler's polyt. Journ. Bd. 183, p. 43

welche von der ersten Färbung sehr verschieden ist. Diese Reaction bezeichnet der Verf. als so empfindlich, dass man 0,2 Proc. freie Säure mit Sicherheit, bei einiger Uebung auch 0,1 Proc. erkennen kann.

Zur Vergleichung der Farbenunterschiede bereitet man eine Normalflüssigkeit durch Auflösen von 10 Grm. umkrystallisirten, säurefreien Kalialauns in destillirtem Wasser und Verdünnen der Lösung auf 100 CC. Hierzu fügt man noch 0,5 CC. einer Blauholztinctur. Letztere ist eine mit destillirtem Wasser bereitete Abkochung, auf 1 Gewthl. Blauholz 1 Gewthl. Colatur, der man nach dem Erkalten $^1/_{10}$ Volum Alkohol zusetzt, und welche man in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

In einem der genannten Thonerdesalze lässt sich nun qualitativ die freie Säure erkennen, indem man eine geringe Menge des Salzes in der 10 bis 20fachen Menge destillirten Wassers löst und darauf einige Tropfen der Blauholztinctur hinzufügt. Zur quantitativen Bestimmung der Säure bereitet man analog wie die Normalflüssigkeit eine Sulfatlösung und nimmt von dem Salze ebenfalls 10 Grm. auf 100 CC. Alkohol und 0,5 CC. Tinctur. Gibt man jetzt hierzu allmählich Normalnatron bis die tief violettrothe Färbung eintritt, gegen das Ende in Pausen von 5 bis 10 Minuten, da zur vollen Entwicklung der Farbe einige Zeit nöthig ist, so kann man mit Leichtigkeit 0,3 Proc. Säure und bei einiger Uebung auch noch 0,1 Proc. bestimmen. Versuche:

a. Reine Alaunlösung. Mit Blauholzauszug tief violettrothe Flüssigkeit, die blaue Nüance im durchfallenden Lichte deutlich erkennbar.

b. 100 CC. Alaunlösung mit 0,25 CC. Normalsäure versetzt, also 0,1 Proc. Schwefelsäure auf 100 Alaun enthaltend. Nach Zusatz von 0,5 CC. Blauholztinctur entsteht eine starke rein rothe Färbung, ohne Blau.

c. 100 CC. Alaunlösung mit 0,5 CC. Normalsäure = 0,2 Proc. Schwefelsäure. Mit derselben Quantität Tinctur färbt sich die Flüssigkeit erst nach einigen Minuten hellroth, mit einem Stich in Gelb.

d. 100 CC. Alaunlösung mit 0,75 CC. Normalsäure = 0,3 Proc. Schwefelsäure. Nach Zusatz von Blauholztinctur erscheint die rothe Färbung nicht mehr, sondern dafür die reine Holzfarbe, hell bräunlich gelb wie ein verdünnter Blauholzauszug.

e. Bei Zusatz von weiteren Quantitäten verdünnter Säure entsteht keine Veränderung mehr; die Holzfarbe wird nur etwas heller.

Der Verf. hat auch das Verhalten einer verdünnten Lösung von schwefelsaurer Thonerde gegen Ultramarin geprüft; das Ergebniss war

aber nicht so befriedigend, dass diese Ultramarinprobe der schwefelsauren Thonerde empfohlen werden könnte*).

Bestimmungsmethode für Kali in den Stassfurter Abraumsalzen. Die Kalibestimmungen, welche die Stassfurter Industrie erfordert, sind nach Th. Becker**) zweierlei Art. Einmal dienen sie zur Controle des Fabrikbetriebes, sind also technische Proben und erfordern keine sehr grosse Genauigkeit; andererseits sind sie Verkaufsanalysen — alles Chlorkalium wird nach Gehalt verkauft — und diese müssen allerdings sehr genau ausgeführt werden, was nach der bekannten Methode mit Platinchlorid geschieht.

Die frühere Methode der Kalibestimmung mittelst Weinsteins war für technische Zwecke ihrer Umständlichkeit wegen nicht brauchbar. Sie hat daher von Ad. Frank eine andere Form erhalten, und ist in dieser jetzt in allen Chlorkaliumfabriken eingeführt.

Hiernach werden 3,76 Grm. des Chlorkaliums, welches als wesentlichen Nebenbestandtheil stets Kochsalz enthält, unter Erwärmen in 50 bis 60 CC. gesättigter Weinsteinlösung aufgelöst und für je 10 Proc. des vermutheten Gehalts an Chlorkalium ***) 50 bis 60 CC. Weinsteinlösung, die noch 1 Grm. saures weinsaures Natron enthält, zugemischt. Der Kolben wird hierauf zum Kühlen in Wasser gehangen und sobald er die Temperatur der Weinsteinlösung erreicht hat, herausgenommen, nach tüchtigem Umschütteln die Flüssigkeit abgesogen, und der Weinstein mit Normalalkali titrirt.

Zur Entfernung der Lauge von dem Weinstein benutzt man einen mit doppelt durchbohrtem Korke versehenen Kolben, in welchem zwei rechtwinkelig gebogene Glasröhren eben nur einmünden. Die eine dieser, welche nochmals rechtwinkelig umgebogen ist, besitzt an ihrem unteren längeren Ende ein Baumwollbäuschchen und wird in den Kolben mit dem zu untersuchenden Weinstein so gestellt, dass sie den Boden be-

---

*) Vergl. indessen W. Stein, diese Zeitschr. Bd. 5, p. 289. — Zur volumetrischen Bestimmung der Thonerde in deren Verbindungen mit Schwefelsäure hält Giseke die von Erlenmeyer und Lewinstein (Dingl. polyt. Journ. Bd. 158, p. 126) angegebene als die beste.

**) Dingl. polyt. Journ. Bd. 183, p. 40.

***) Es ist wesentlich vorher den Gehalt des zu untersuchenden Kalisalzes auf 10 Proc. genau zu kennen, da ein bedeutender Ueberschuss von saurem weinsaurem Natron in Folge seiner Ausscheidung beim Erkalten zu einer sehr unangenehmen Fehlerquelle wird.

rührt. Die andere steht mittelst eines Gummischlauches mit einer Pumpe in Verbindung *). Die Flüssigkeit wird abgesogen und zur Entfernung des überschüssig angewandten, noch in der Lösung vorhandenen sauren weinsauren Natrons werden zwei bis dreimal etwa 10 CC. der Weinsteinlösung hinzugegeben und nach dem Umschütteln abgesogen. Der an der Glasröhre haftende Weinstein wird in den Kolben gespült, das Bäuschchen dazu geworfen und titrirt.

Die gesättigte Weinsteinlösung wird in der von Duflos angegebenen Weise dargestellt. Hiernach hängt man einen mit Weinsteinkrystallen gefüllten Trichter in ein grosses, etwa 8 Liter fassendes Glas, welches zu 1/3 seiner Höhe mit Weinsteinkrystallen beschickt ist. Nachdem man mit Wasser angefüllt hat, erhält man innerhalb 24 Stunden eine nahezu gesättigte Lösung. Nach jedesmaligem Abziehen der Lösung, was von unten geschieht, ergänzt man dieselbe wieder durch Zusatz von Wasser. Stellt man die Weinsteinlösung in der Weise her, dass 6 Tropfen Normalalkali genügen, um 10 CC. der ersteren zu neutralisiren, so wird der Fehler, den man durch das Erwärmen begeht, unbedeutend. Der Verfasser bemerkt schliesslich noch, dass schon seit mehreren Jahren in allen Chlorkaliumfabriken nach dieser Methode gearbeitet wird; sie ist daselbst durch ihre Einfachheit und durch die leichte Ausführbarkeit unentbehrlich geworden. Für „Verkaufsanalysen“, welche eine Genauigkeit von 0,1 Proc. erfordern, wird sie jedoch verworfen, da sie nur eine Genauigkeit von 2 bis 1 Proc. bietet. In Betreff der im 4. Jahrgang dieser Zeitschrift mitgetheilten Methode von Esselens (modificirt von Stas) sagt der Verfasser, dass sie nur bei äusserst exacter Arbeit befriedigende Resultate liefert; dabei ist sie so zeitraubend, dass sie vor der Fällungsmethode mit Platinchlorid keine Vortheile hat.

---

*) Die Pumpe besteht aus einem 1 1/2 Fuss hohen, zwei Zoll weiten Stiefel, von dessen unterem Ende ein dünnes 3 Fuss langes Rohr sich abzweigt, welches oben durch einen Hahn verschlossen werden kann und in der Mitte an einem kleinen Stutzen einen zweiten Hahn trägt. Am oberen Hahn wird der mit dem Kolben verbundene Schlauch befestigt. Der Fuss der Pumpe ist breit genug, um von den Füssen des Arbeiters gefasst zu werden Der Kolben wird, nachdem der untere Hahn geschlossen, der obere geöffnet ist, in die Höhe gezogen, darauf der obere Hahn geschlossen, der untere geöffnet und der Kolben niedergestossen und so fort bis das letzte Waschwasser abgesogen ist.

Die Pumpe ist sehr billig herzustellen. Zum Stiefel nimmt man ein altes schmiedeisernes Rohr und nietet den Fuss von starkem Blech daran fest; das dünne Rohr bildet man aus einem Glasrohr; die Hähne sind Gasschlauchhähne.

Ueber die specifischen Gewichte einiger Vitriollösungen hat G. Th. Gerlach*) Mittheilungen gemacht. Derselbe gibt in sechs Tabellen die specifischen Gewichte bei 15° C. und die entsprechenden Volumetergrade, den Procentgehalt, und die relative Anzahl der Aequivalente der wasserfreien Salze, welche in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst sind. Die zur Untersuchung gekommenen Salze sind: Eisenvitriol, Mangan-, Zink- und Kupfervitriol. In Betreff der Einzelnheiten verweisen wir auf die Originalmittheilung.

Bestimmung des Harzes in den Harzseifen. J. Sutherland**) hat auf die Thatsache hin, dass Harz durch Einwirkung kochender Salpetersäure in Terebilsäure ($C_7H_{10}O_4$) umgewandelt wird, während die Fettsäuren, ausser der Umsetzung der Oelsäure in die isomere Elaïdinsäure, kaum eine Veränderung zeigen, ein Verfahren zur Bestimmung von Harz in Seifen gegründet, welches nach seinen Versicherungen für den Praktiker sehr brauchbar ist.

Zu dem Ende wägt man von der in kleine Stückchen geschnittenen Seife eine bestimmte Quantität, etwa 20 Grm. (300 Grains), genau ab, übergiesst diese mit starker Salzsäure und erwärmt bis zur vollständigen Zersetzung. Nach Zusatz von drei bis 4 Unzen warmen Wassers lässt man abkühlen. Der Fettkuchen wird dann in reinem Wasser umgeschmolzen, wieder erstarren lassen, mit Fliesspapier abgetrocknet und endlich zur Entfernung aller Feuchtigkeit noch einmal für sich während einer bis zwei Minuten bis fast zum Siedepunkt erhitzt, darauf abgekühlt und gewogen. 6—7 Grm. (100 Grains) des Gemisches der Fettsäuren übergiesst man nun in einer sechs bis acht Unzen fassenden Porzellanschale mit starker Salpetersäure und erhitzt vorsichtig bis eine starke Entwickelung rother Dämpfe eintritt. Hat die Einwirkung nachgelassen und entbindet sich keine salpetrige Säure mehr, so gibt man unter erneuertem Erwärmen wieder etwas Salpetersäure hinzu und fährt damit so lange fort, bis alles vorhandene Harz oxydirt ist und sich keine rothen Dämpfe mehr bilden. Das Erhitzen soll einige Minuten lang bis zum gelinden Sieden der Masse fortgesetzt und dabei fleissig umgerührt werden. In der stark gefärbten Lösung befindet sich jetzt die Terebilsäure, und als Kuchen hat man nach dem Abkühlen die Fettsäuren Letztere werden noch-

*) Archiv d. Pharm. Bd. 128 (zweite Reihe), p. 202.
**) Chem. News 1866, p. 185 u. 227.

mals mit Salpetersäure umgeschmolzen, wieder erstarren gelassen und endlich nach dem Trocknen so lange gelinde erhitzt, bis sich keine sauren Dämpfe mehr entwickeln. Die so erhaltenen Fettsäuren sind rein, sie werden nach dem Erkalten wieder gewogen und ihr Gewicht von dem erst erhaltenen, dem Gewicht der Fettsäuren + Harz, abgezogen. Die Differenz gibt den Harzgehalt. Will man die erhaltene Menge der reinen Fettsäuren auf Talg umrechnen, so hat man auf 95,5 Theile derselben 4,5 Theile (für Glycerin) hinzu zu addiren *).

Prüfung der Kohlen, der bituminösen Schiefer etc. auf Oelausbeute**). In einem längeren Aufsatze beschreibt John Attfield ***) das Verfahren, welches er anwendet, um die fossilen Kohlen auf ihre Ausbeute an rohem Paraffinöl, und Mineralöle auf ihre Ausbeute an Photogen, Paraffin etc. zu untersuchen. Die Mittheilungen des Verf. bringen nichts wesentlich Neues, so dass wir uns damit begnügen darauf aufmerksam gemacht zu haben.

Bestimmung der Entzündungstemperatur des Petroleums. Das Petroleum stellt bekanntlich ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe dar und besitzt daher keine constante chemische oder physikalische Eigenschaft, auf welche sich eine Methode zur Bestimmung seiner Entzündungstemperatur gründen liesse. Eine jede zu diesem Zweck bestimmte Methode bleibt mehr oder weniger willkürlich, empirisch,

---

*) Dass dieser Methode von wissenschaftlicher Seite her Einwände gemacht werden können, ist leicht einzusehen. So lässt z. B. die Salpetersäure bei ihrer Einwirkung die Fettsäuren nicht unberührt und kann in Folge dessen das Resultat auch nicht genau ausfallen. Dass dasselbe aus diesem Grunde ganz werthlos sei, wie ein Herr S. H. J (Chem. News 1866, p. 216) meint, bleibt so lange fraglich, bis prüfende Versuche darüber vorliegen. Von Seiten des Praktikers verdient die Methode immerhin Beachtung. Nach den Mittheilungen in den Monatsbl. des Hann. Gewerbever. (1867, p. 19) lieferten angestellte Controlversuche ungenügende Resultate. B.

**) Siehe auch Fresenius: Untersuchung der Braunkohlen des Westerwaldes in Dingl. polyt. Journ. Bd. 138, p. 129. und Th. Oppler's „Handbuch der Fabr. mineral. Oele", Berlin, Verlag von Jul. Springer 1862, p. 20. Letzterer beschreibt ausser seinem Apparate auch den von Fresenius. Wir können dieses Werkchen, von dem eine zweite Auflage sich unter der Presse befindet, allen Mineralöl-Interessenten bestens empfehlen. B.

***) Chem. News 1866, p. 98—101; Deutsche Industrieztg. 1866 p. 503.

conventionell. Nach John Attfield kann das Petroleum indessen leicht auf folgende Art bezüglich seiner Entzündungstemperatur geprüft werden *).

Einen 6 bis 6 1/2 Zoll langen, 1 1/8 Zoll weiten, in der Mitte seiner Länge mit einer Marke versehenen Reagenscylinder füllt man bis zu dieser mit dem Oele an und rührt letzteres dann mit einem Thermometer, dessen Skale auf die Glasröhre eingeätzt ist, gut um. Darauf schüttelt man etwas, damit auch der obere Theil der Röhre benetzt wird und notirt die Temperatur. Mit einer kleinen Gasflamme fährt man nun bis auf einen halben Zoll Entfernung von der Oberfläche des Oeles in den Cylinder ein, zieht die Flamme rasch zurück und beobachtet ob zwischen der Probeflamme und der Oberfläche des Oeles ein blaues Flämmchen auftritt. Lässt sich dieses nicht wahrnehmen, so wird der Cylinder vorsichtig etwas erwärmt (indem man den unteren Röhrentheil z. B. in heisses Wasser taucht u. dergl.), das Oel mit dem Thermometer fortwährend umgerührt, der Temperaturgrad öfters abgelesen und nach je einer oder zwei Minuten die Probeflamme immer wieder in den Cylinder hineingehalten.. Die Temperatur des Petroleums, bei welcher das blaue Flämmchen nun zuerst bemerklich wird, ist derjenige Temperaturgrad, bei welchem es entzündliche Dämpfe entwickelt. Zur Correction dieses Resultates lässt man den Cylinder allmählich kalt werden und wiederholt den Versuch noch einige Male. Der niedrigste Temperaturgrad, bei welchem die Dämpfe sich noch entzünden, muss als die wahre Entzündungstemperatur des Petroleums angesehen werden.

Apparat und Methode zur Bestimmung der Kohlensäure, insbesondere der in den Saturationsgasen für die geschiedenen Rübensäfte enthaltenen. Auf die Thatsache hin, dass einem kohlensäurehaltigen Gasgemische die Kohlensäure durch Kalilauge entzogen werden kann, so dass man durch Messung der Gasvolumina, vor und nach der Absorption der Kohlensäure, die Menge der letzteren als Differenz erfährt, hat C. Scheibler**) nachfolgenden Apparat construirt: Die Messung des anfänglichen Volumens und die Absorption der Kohlen-

---

*) Chem News 1866, p. 257. In Betreff der Petroleumprüfung als Handelsartikel siehe auch diese Zeitschr. Bd. 3, p. 228; Bd. 5, p. 245.

**) Zeitschr. des Ver. f. d. Rübenzucker-Industrie im Zollverein, Bd. 16, p. 644; Dingler's polyt. Journ. Bd. 183, p. 306.

säure geschieht bei diesem Apparate nicht in einer und derselben Messröhre, sondern in zwei getrennten Röhren, wodurch wesentliche Vorzüge und Vereinfachungen vor anderen auf demselben Principe beruhenden Apparaten gewonnen werden. *)

Wir glauben die Beschreibung dieses schönen Apparates und seine Anwendung nicht präciser als mit des Verf. eigenen Worten wiedergeben zu können.

„Der in Fig. 11 abgebildete Apparat besteht aus zwei calibrirten Glasröhren *m*, *n*, und *r*, *o*, *u*, welche beide von dem viereckigen Glasgehäuse *A*, welches als Wanne dient, umgeben sind. Diese Glaswanne *A* ist auf einem Messingboden dicht aufgekittet und oben und unten mittelst Messingfassungen an einem Holzstative befestigt, welches einen der Glaswanne entsprechenden Einschnitt so besitzt, dass man durch das Gefäss *A* frei hindurchsehen kann. Die Röhre *m*, *n* (Messröhre) stellt eine Vollpipette dar, welche zwischen ihren dem Glase aufgeätzten Marken *m* und *n* genau 100 CC. Inhalt besitzt; sie dient zum Abmessen des zu prüfenden Saturationsgases. Die andere zweischenkelige Röhre *r*, *o*, *u* (Absorptionsröhre) fasst in dem Schenkel linker Hand, zwischen den eingeätzten Punkten *r* und *o* ebenfalls genau 100 CC. und ist von *o* an nach aufwärts, bis zu dem angesetzten erweiterten Cylinder, in 40 CC. (mit Unterabtheilungen von je $^1/_5$ CC.) getheilt, was genügt, da erfahrungsmässig der Kohlensäuregehalt der gewöhnlichen

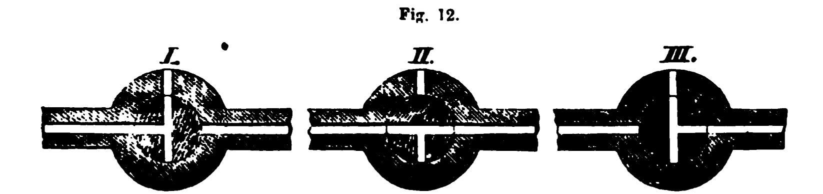
Fig. 11.



*) Einen ähnlichen Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure, beziehungsweise des kohlensauren Kalks, in der Knochenkohle etc. hat der Verf. früher beschrieben; es ist derjenige, welcher in den Fabriken grosse Anwendung gefunden hat. (Siehe hierüber z. B. S. 896 ff in Fresenius' quantit. chem. Anal. 1862.)

Saturationsgase 40 Volumenprocente nie übersteigt. Der Schenkel *u* rechter Hand ist ein gerades, ungetheiltes, oben offenes Glasrohr; es dient als Druckregulator, um ein in dem Schenkel *r o* eingeschlossenes Gas unter dem Drucke des herrschenden Barometerstandes abmessen zu können. Beide Röhren *m*, *n* und *r*, *o*, *u* sind in ihren unteren Enden mit Metallröhren dicht verbunden, die in dem Messingboden des Gefässes *A* befestigt sind und unterhalb desselben Fortsätze haben, an welchen sich die Hähne *c* und *d* befinden. Jede dieser Metallröhren führt dann weiter unterhalb des Hahnes in eine Kautschukkugel *B* und *C* von dickwandigem Kautschuk und zwar bis auf den Boden derselben. Diese Kautschukbeutel bilden verschlossene Flüssigkeitsbehälter und zwar ist der mit der Vollpipette *m*, *n* in Verbindung stehende Kautschukbehälter *B* mit Wasser, welches vorher ein- für allemal mit Kohlensäure gesättigt ist, gefüllt, während der mit der U-förmigen Röhre *r*, *o*, *u* verbundene Behälter *C* eine starke Kalilauge von etwa 1,25 bis 1,30 specifischem Gewicht enthält. Um genannte Flüssigkeiten in die Kautschukbehälter einfüllen, resp. dieselben, wenn nöthig, durch frische ersetzen zu können, besitzen die Behälter noch je eine besondere, mittelst eines Stöpsels dicht verschliessbare Einfüllöffnung, welche sich an der Rückseite der Kautschukbehälter befindet und daher aus der Figur nicht zu ersehen ist.

Fig. 12.



Die oberen Enden *m* und *r* der beiden calibrirten Messröhren sind mit zwei Ausgängen eines am oberen Theile des Holzstativs befestigten dreischenkligen Metallrohres dicht verbunden, welches die Hähne *a* und *b* besitzt. Der letztgenannte Hahn *b* ist ein sog. Dreiweghahn, dessen verschiedene Stellungen, (welche an der Stellung des Hahnwirbels erkennbar sind) in Fig. 12 durch I, II und III sich besonders abgebildet finden. Bei der Hahnstellung I steht die Vollpipette *m*, *n* mit der äusseren Luft (durch eine obere freie Ausgangsöffnung im Hahn) in Verbindung; bei der Stellung II communiciren die Röhren *m*, *n* und *r*, *o*, *u* miteinander, während die obere Ausgangsöffnung verschlossen ist, und bei der Stellung III steht der

Schenkel *r*, *o* der U-förmigen Röhre *r*, *o*, *u* mit der äusseren Atmosphäre in Verbindung. Gibt man endlich dem Hahnwirbel eine in der Fig. 12 nicht angegebene Drehung von 45 Grad Steigung, so sind alle Verbindungen gegeneinander abgeschlossen. Der dritte Ausgang des oben befestigten Metallrohres, der den Hahn *a* trägt, ist mit einem Gummischlauch *s* verbunden, welcher die Bestimmung hat, das zu untersuchende kohlensäurehaltende Gas in die Vollpipette *m*, *n* zu führen. Das freie Ende dieses Schlauches *s* wird mit einem Gasauslasshahn verbunden, der am zweckmässigsten hinter der Kohlensäurepumpe an der Leitung nach den sog. Saturateurs angebracht ist, woselbst dann auch der ganze Apparat seinen dauernden Stand bekommt. Vor seinem Gebrauche füllt man dann noch die die Röhren *m*, *n* und *r*, *o*, *u* umhüllende Glaswanne *A* mit Wasser bis oberhalb der Marken *m* und *r* an, was durchaus nöthig ist, damit beide Röhren sowohl, als das in dieselben einzuführende Gas stets die gleiche Temperatur besitzen.

Die volumetrische Bestimmung der Kohlensäure-Menge in einem Saturationsgase geschieht nun mittelst dieses Apparates folgendermaassen:

Man füllt zunächst die beiden Röhren *m*, *n* und *r*, *o*, *u* mit den betreffenden, in den Kautschukbehältern *B* und *C* befindlichen Flüssigkeiten g e n a u bis zu den resp. Marken *m* und *r* nacheinander an. Zu dem Ende (beispielsweise um die Vollpipette *m*, *n* zu füllen) schliesst man den Hahn *a*, gibt dem Dreiweghahn die Stellung I, öffnet den unteren Hahn *c* und drückt mit der linken Hand (wie die Fig. 11 veranschaulicht) den Kautschukbehälter zusammen, wodurch dessen Inhalt in die Röhre *n*, *m* tritt, diese von unten nach oben allmählich anfüllend; sobald dann der Flüssigkeitsstand in der Röhre genau die Marke *m* erreicht hat, schliesst man den Hahn *c* (oder man kann auch die Flüssigkeit etwas über die Marke *m* hinaus drücken, bevor man den Hahn *c* schliesst, um dann durch leises Lüften desselben die Flüssigkeit bis zur Marke wieder abfliessen zu lassen). In gleicher Weise füllt man die zweischenkelige Röhre *r*, *o*, *u* bis zur Marke *r* g e n a u mit Kalilauge an, indem man dem Dreiweghahn die Stellung III ertheilt, den Hahn *d* öffnet und die Kugel *C* zusammenpresst. Demnächst geht man an die Einfüllung des zu prüfenden Gases in die Vollpipette *m*, *n*. Zu dem Ende öffnet man den an der Leitung angebrachten Haupthahn, sowie den Hahn *a*, gibt dem Dreiweghahn *b* die Stellung I und lässt so lange Gas durch den Kautschukschlauch *s* hindurch bei *b* in die Atmosphäre austreten, bis man sicher sein kann, dass der Schlauch *s* sowohl, wie die obere Metallröhre bei *a* und *b* mit dem Gase erfüllt sind. Um jedoch sicher zu sein, dass auch in

der Glasröhre *m*, *n* oberhalb der Marke *m* alle Luft ausgetrieben ist, füllt man diese Röhre ein- oder zweimal mit dem Saturationsgase an, um dasselbe durch die obere Auslassöffnung am Dreiweghahn wieder auszublasen, was wie folgt geschieht: Man schliesst nämlich den Dreiweghahn durch Schrägstellung und öffnet bei offenstehendem Hahn *a* den unteren Hahn *c*, worauf sich die Röhre *m*, *n* von selbst mit Gas anfüllt; alsdann schliesst man *a*, presst die Kugel *B* zusammen und öffnet währenddem den Dreiweghahn *b* (Stellung I), damit das Gas in die Luft entweichen kann. Ist diess, wie bemerkt, etwa zwei Mal geschehen, so kann der eigentliche Versuch beginnen.

Man schliesst zu dem Ende den Dreiweghahn (durch Schrägstellung), öffnet *a* und *c* und lässt soviel des zu prüfenden Gases in die Röhre *m*, *n* einströmen, dass nicht allein diese selbst, sondern auch noch die unterhalb *n* angeblasene kleine Glaskugel damit angefüllt ist, die Sperrflüssigkeit mithin unterhalb dieser Glaskugel steht. Alsdann schliesst man den Hahn *a* völlig ab und drückt durch Zussammenpressung der Kautschukkugel *B*, bei offenem Hahn *c*, die Sperrflüssigkeit genau bis zur Marke *n* (oder etwas darüber hinaus, um den Ueberschuss später ablaufen zu lassen) in die Höhe und schliesst alsdann auch den Hahn *c*. In Folge dieser letzteren Operation ist das in der Röhre *m*, *n* eingeschlossene Gas um das Volumen der Glaskugel verdichtet und es genügt alsdann, den Dreiweghahn *b* nur auf die Dauer von 1 bis 2 Secunden zu öffnen, um den Gasüberschuss aus der Röhre *m*, *n* in die Atmosphäre austreten zu lassen, d. h. das in der Röhre *m*, *n* befindliche Gas mit dem gerade herrschenden Barometerstande in Uebereinstimmung zu setzen.*) Ist diess geschehen, so gibt man dem Dreiweghahn die Stellung II, wodurch die Röhre *m*, *n* in Communication tritt mit der vorher bis genau zur Marke *r* mit Kalilauge angefüllten Röhre *r*, *o*, *u*. Man presst nun mit der linken Hand die Kugel *B* langsam zusammen, öffnet den Hahn *c* und drückt das Gas aus der Röhre *m*, *n* allmählich in die Röhre *r*, *o*, *u* hinüber, indem man gleichzeitig durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes *d* mit der rechten Hand so viel Kalilauge in die Kautschukkugel *C* zurückfliessen lässt, dass dieselbe vor dem eintretenden Gase zurückweichend in beiden Schenkeln *r*, *o* und *u* immer nahezu gleiche Höhe hält. Hat man in dieser Weise die Sperrflüssigkeit der Kugel *B* genau bis zur Marke *m* in die Höhe getrieben,

*) Diess ist für die Genauigkeit der Messung durchaus erforderlich, zu welchem Endzwecke denn auch die, eine Verdichtung des Gases ermöglichende kleine Glaskugel unterhalb *n* angeblasen ist.

so schliesst man den Hahn *c*, stellt die Kalilauge in beiden Schenkeln der Röhre *r*, *o*, *u* nunmehr völlig auf gleiche Höhe ein (durch Abfliessenlassen oder Einpressen von Kalilauge durch den Hahn *d*), schliesst demnächst auch den Dreiweghahn *b* (durch Schrägstellung) und liest schliesslich den Stand der Kalilauge an der Scala der getheilten Röhre nach einigem Abwarten ab, nachdem man vorher, wenn nöthig nochmals, das Niveau der Kalilauge in beiden Schenkeln genau gleichgestellt hat. Die an der Scala abgelesene Zahl drückt dann sofort, ohne jedwede weitere Correction, den Kohlensäuregehalt des untersuchten Gases in Volumprocenten aus.

Die Vorzüge, die dieser Apparat beim Gebrauche allen anderen Methoden der Gas-Untersuchung gegenüber hat, bestehen nun in Folgendem:

1. Er zeigt den Kohlensäuregehalt des untersuchten Gases in Volumprocenten sofort bei einiger Aufmerksamkeit bis auf $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc. genau an, ohne dass eine weitere Correction erforderlich wäre.

2. Dadurch, dass die Messungen stets in mit Wasser umgebenen Röhren, die nie mit den Händen berührt werden, vor sich gehen, ist man vor jeder, auch der geringsten Temperaturänderung bei den Versuchen geschützt, während dieser Umstand bei anderen Methoden meist eine Quelle der gröbsten Täuschungen ist. Die Messungen und Ablesungen der Gase geschehen stets genau unter dem Drucke des herrschenden Barometerstandes.

3. Jede einzelne Untersuchung beansprucht höchstens 5 Minuten Zeit, erfordert nur eine geringe Uebung und kann von jedem sonst zuverlässigen Arbeiter ausgeführt werden.

4. Die einzelnen Theile des Apparates (zumal die Absorptionsröhre) brauchen nicht gereinigt zu werden, wie diess sonst jedesmal auf's Sorgfältigste bei der gewöhnlichen gasometrischen Methode geschehen muss; die Hände des Versuchsanstellers kommen nicht mit der ätzenden Kalilauge in Berührung. Bei Beendigung eines Versuches ist der Apparat gerade wieder für den nächsten vorbereitet.

5. Die Absorption der Kohlensäure ist eine vollständige, da die ganze Innenfläche der Absorptionsröhre *r*, *o* mit Kalilauge befeuchtet ist und mit dem Gase in Berührung kommt; zu jedem neuen Versuche muss die Kalilauge in den Behälter *C* zurück, um sich dort mit der übrigen gleichartig zu mischen, so dass dieselbe wirksam bleibt, so lange überhaupt noch ätzendes Kali vorhanden ist. Die Menge der in dem Kautschukbehälter befindlichen Kalilauge ist für gegen 1000 Ver-

suche ausreichend*), während selbige bei der gewöhnlichen Methode jedesmal verloren geht.

6. Der Apparat ist in Folge seiner soliden Construction, wenn auch theurer als die bisherigen Instrumente zu gleichen Zwecken, so doch weniger zerbrechlich.

Eine übrigens sehr geringe Fehlerquelle, die der Apparat besitzt, ist die Folge des über der Marke *r* befindlichen freien Raumes (eines gleichsam schädlichen Raumes) in der Absorptionsröhre *r*, *o*, *u*, aus welchem die Kohlensäure des aus *m*, *n* hinübergedrückten Gases ebenfalls verschwindet. Da dieser Fehler constant bei jedem Versuche auftritt, und zwar das Resultat um ein Geringes vergrössernd, so ist er für praktische Anforderungen ohne jede Bedeutung. Eine weitere Fehlerquelle würde man darin erblicken können, dass schon die Sperrflüssigkeit in der Vollpipette *m*, *n* eine geringe Menge Kohlensäure absorbiren könnte; dieselbe ist jedoch verschwindend klein, sobald man als Sperrflüssigkeit für die Blase *B* ein mit Kohlensäure gesättigtes Wasser anwendet.**) Zudem wirkt dieser Fehler auf das Endresultat verkleinernd, d. h. er hebt den erstgedachten Fehler zum Theil auf."

Der Verf. hat sich durch eine grosse Anzahl geeigneter Versuche von der Genauigkeit seines Apparates überzeugt.

Versuche zur quantitativen Bestimmung der Hefe. „Ueber die Nahrungsmittel der Hefe und deren relativen Werth" heisst die Ueberschrift eines Artikels***), welcher schon vor einem Jahre publicirt worden ist, und von welchem wir seither in dieser Zeitschrift keine Notiz genommen hatten, da der Verf. G. Leuchs weitere Untersuchungen in Aussicht stellte, die bis jetzt jedoch nicht bekannt geworden sind. Der Verf. hat unter Anderem auch die Frage zu entscheiden gesucht: ob von den stickstoffhaltigen Körpern, wie z. B. Klebersorten im normalen und anormalen Zustande (den der Verf. besonders beschreibt), ferner Leim, Hühnereiweiss, Ammoniaksalzen (zugleich mit Milchsäure

*) Damit die Kalilauge möglichst wenig Gelegenheit hat, Kohlensäure aus der Luft anzuziehen, verschliesst man das obere über die Wanne hinausragende offene Ende der Röhre *u* lose mit einem Baumwollpfropfen, der dann gleichzeitig auch den Zutritt von Staub hindert.

**) Dasselbe wird leicht dargestellt in der Weise, dass man durch das anzuwendende gewöhnliche Wasser einige Zeit hindurch Saturations-Kohlensäure leitet.

***) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 93, pag. 399.

und Phosphorsäure etc. angewandt) und den stickstofffreien Körpern, Rohr- und Krümelzucker, Dextrin, Amylum und Gummi arabicum — Hefe erzeugt wird, — welcher von den Stoffen die grösste Ausbeute liefert und in welchem Verhältnisse dieselben anzuwenden sind. Frische Hefe von weissem Bier wurde bei allen Versuchen in gleicher Menge angewandt und darauf geachtet, dass für zusammengehörige Versuche eine und dieselbe Hefe zur Verwendung kam.

Zur Bestimmung der Hefe benutzt nun der Verf. deren vorzügliche Eigenschaft Zucker in Alkohol umzusetzen und legt dabei die Beobachtung zu Grunde, dass Hefe zu einer grösseren Menge Krümelzucker in wässriger Lösung gesetzt bei nur kurzer Versuchsdauer um so mehr Alkohol bilden muss, als Hefe zugegen ist.

0,50 Theile obiger frischer Hefe bildeten nach 60 Stunden in einer Normal-Zuckerlösung von 15 Theilen Krümelzucker in 100 Theilen Wasser, unter Zusatz von 2 Tropfen Milchsäure 0,75 Proc. Alkohol. Bei zwei andern Versuchen gaben 1 Theil derselben Hefe 1,4 und 2 Theile 2,7 Proc. Alkohol.

Fügt man daher zu der Normalzuckerlösung die zu prüfende Hefe und untersucht die gährende Flüssigkeit nach 60 Stunden auf den Alkoholgehalt, so werden 1,4 Proc. entstandenen Alkohols ungefähr gleich sein einer Hefenmenge von 1,0.

Bei den Versuchen wurde sämmtliche gebildete Hefe durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, rasch etwas gewaschen, in zwei gleiche Theile getheilt und mit der einen Portion obengenannte Normalzuckerlösung in Gährung versetzt. Die gegohrene Flüssigkeit wurde darauf nach 60 Stunden auf ihren Alkoholgehalt mittelst des Geissler'schen Vaporimeters untersucht, die gefundenen Procente in Hefenwerthe umgerechnet und verdoppelt.

Die weiteren Versuche des Verf. erscheinen besonders für die Zymotechnik von Wichtigkeit und verweisen wir daher die Interessenten noch besonders auf die Originalmittheilung.

Ueber Berthelot's und Fleurieu's Methode zur Bestimmung des Weinsteins etc. im Wein*) hat Jokisch auf Bolley's Veranlassung einige Versuche angestellt**), welche in Betreff der stattfindenden Fehler einige Aufklärung geben.

---

*) Diese Zeitschr. Bd. 3, p. 216.

**) Schweiz. polyt. Zeitschr. Bd. 11, p. 118; Dingl. polyt. Journ. Bd. 183, p. 47.

Jokisch untersuchte den durch Aetheralkohol im Wein entstehenden Niederschlag, welcher aus der durch Titrirung gefundenen Weinsäure als Weinstein berechnet wird, und fand darin 2,76 Proc. Kalk, entsprechend 16,59 Proc. saurem weinsauren Kalk. Letzterer kann wohl als das Kalksalz betrachtet werden, welches in dem freie Säure enthaltenden Weine vorkommt. Die 2,76 Proc. Kalk würden daher ungefähr 4,67 Proc. Kali entsprechen, der Unterschied also etwa 2 Proc. vom Weinstein betragen, ein Fehler, der nicht grösser ist, als der durch unvollkommene Fällung des Weinsteins in Aetheralkohol entstehende. Immerhin kann er nach Bolley berücksichtigt werden.

Die von Berthelot und Fleurieu empfohlene Normalbarytlösung zur Säurebestimmung hat nach den Versuchen von Jokisch, gegenüber dem $^1/_{10}$ Normalnatron keine Vorzüge. Die Resultate fielen bei Anwendung von Natronlauge etwas höher aus.

Es wurden nämlich durch

Normalbarytlösung	$^1/_{10}$ Normalnatronlösung
erhalten:	
0,434 Proc. Weinstein.	0,479 Proc. Weinstein.
0,068 Proc. Weinsäure.	0,071 Proc. Weinsäure.

Die Versuche, welche mit Markgräfler Weisswein vorgenommen wurden, ergaben einen Gehalt von 0,241 Proc. freier und als Weinstein vorhandener Weinsäure, es bleibt daher für andere Säuren, da das Gesammtquantum Säure äquivalent 0,795 Proc. krystallisirter Weinsäure war, 0,795 — 0,241 = 0,554 Proc. anderer Säuren, während die oben genannten Chemiker im 1858er Formichon 0,88 Proc. fanden.

Ueber Volumenänderung des Weingeistes durch die Wärme mit Anwendung auf Alkoholometrie und Thermometrie ist von Recknagel eine eingehende grössere Abhandlung veröffentlicht worden. *)
In der Alkoholometrie bedarf man das specifische Gewicht des Weingeistes bis zu — 25° C. (vergl. Brix, der Alkoholometer etc. 3 Aufl. Vorwort, p. V.), ohne dasselbe aus Messungen entnehmen zu können, welche bis zu dieser Temperatur hinabreichen.

„Die vorliegende Arbeit füllt diese Lücke in der Alkoholometrie aus und kann zugleich auch als ein Beitrag zur Thermometrie betrachtet

*) Sitzungsber. d. k. bayer. Akad. d. Wiss. 1866, II. H. 3, p. 327—409.

werden, da durch dieselbe die Volumenänderungen ermittelt sind, welche Weingeist von 100 bis 30 Volumenprocenten innerhalb des Intervalls von + 47 bis — 39° C. erfährt und auch noch einige thermometrische Versuche zur Vergleichung des Quecksilberthermometers und Weingeistthermometers mit dem Luftthermometer unter 0° beigefügt sind."

Nennt man das specifische Gewicht (bei der als normal angenommenen Temperatur von n° R.) eines Weingeistes S_n, ferner S_t das specifische Gewicht desselben Weingeistes bei der Temperatur t° R. und V_n, V_t die Volumina einer bestimmten Gewichtsmenge dieses Weingeistes bei den Temperaturen n° und t°, so gilt die Gleichung $S_t = S_n \frac{V_n}{V_t}$. Um nun eine Tabelle zu berechnen, welche für jedes in der Praxis vorkommende t das zugehörige S_t gibt, muss man den Werth $\frac{V_n}{V_t}$ kennen, welcher aus der vom Verf. mitgetheilten Tafel zu entnehmen ist. Ausserdem hat man aber auch S_n zu kennen für alle Procentgehalte, auf welche die Tafel sich erstrecken soll.

In Deutschland, wo man für die Alkoholometrie grösstentheils die Arbeit Gilpin's zu Grunde legt, ist die Temperatur von 60° F. = $15^5/_9$° C. = $12^4/_9$° R. als normal angenommen und Brix gibt a. a. O., S. 6 die specifischen Gewichte, welche nach Tralles (Gilpin) den einzelnen Procentgehalten bei dieser Normaltemperatur zukommen, auf das Gewicht der Volumeneinheit Wasser bei $12^4/_9$° R. als Einheit bezogen. Mit Hülfe dieser Daten ist von dem Verf. für jeden ganzen Grad eines Réaumur'schen Quecksilberthermometers zwischen — 20° und + 30° und für jedes ganze Volumenprocent von 100 bis 30 eine Tafel berechnet worden. Sie enthält demnach die wirklichen specifischen Gewichte. In Betreff der Benutzung dieser Tafel, sowie der weiteren Erörterungen des Verf. müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen. —

Bestimmung des Zucker- und Alkoholgehaltes in mit Rohrzucker versüssten Liqueuren. Dieselbe kann bei Verzichtleistung auf grosse Genauigkeit nach einem Vorschlag von J. J. Pohl *) auf folgende Art ausgeführt werden: Man ermittelt mit Hülfe eines empfindlichen Aräometers unter Einhaltung der bekannnten Vorsichtsmaassregeln möglichst genau das spec. Gew. des fragl. Getränkes bei der

*) Dingler's polyt. Journ. Bd. 183, p. 153.

Temperatur 15° C. Ist ersteres bei einer hiervon etwas verschiedenen Temperatur bestimmt worden, so bedient man sich zur Reduction des beobachteten spec. Gew. (d_1), auf das bei der Temperatur 15° C. der Gleichung: $d = d_1, \pm 0{,}00016\ t_u$, in welcher d das reducirte spec. Gew. und t_u der Unterschied zwischen der Beobachtungstemperatur und der erforderlichen Temperatur bedeutet. Ist die beobachtete Temperatur grösser als letztere, so gilt das Zeichen +, im entgegengesetzten Falle das Zeichen —.

Zur Prüfung mittelst des Polarisations-Saccharometers werden gefärbte Liqueure nach Erforderniss mit Bleiessig oder gepulvertem Spodium geklärt *). Bei Anwendung des Mitscherlich'schen Apparates ergibt sich aus der für die etwaige Verdünnung mit Bleiessig bereits corrigirten Drehung der Polarisationsebene D der Zuckergehalt (z) des Liqueures in Gewichtsprocenten nach der Gleichung:

$$z = 0{,}75\ \frac{D}{s},$$

in welcher s das spec. Gew. der geprüften Flüssigkeit auf 15° C. bezogen bedeutet; die Länge der Flüssigkeitsschichte muss dabei genau 200 Mm. betragen. Bei Benutzung des Soleil'schen Instrumentes liest man, unter Einhaltung des Verfahrens von Clerget an dessen Scala unmittelbar den Zuckergehalt ab. Die gefundenen Procente Zucker werden mittelst einer für die Temperatur 15° C. geltenden Hülfstafel in die ihnen entsprechenden spec. Gew. umgesetzt **) und dann ergibt sich das spec. Gew., welches bei 15° C. dem Alkoholgehalte des Liqueures entspricht, aus der Gleichung:

$$D_a = 1 + D_e - D_z,$$

worin D_a das dem Alkoholgehalte des Liqueures entsprechende spec. Gew. bei 15° C., D_e jenes des Liqueures selbst und D_z das dem Zuckergehalte zukommende specifische Gewicht bedeutet. Das dem Alkoholgehalte zukommende specifische Gewicht wird schliesslich nach einer für Gewichtsprocente geltenden Vergleichstafel der Dichten und Alkoholprocente wässeriger Lösungen umgesetzt ***).

---

*) Vergl. Pohl „über die Anwendbarkeit des Mitscherlich'schen Polarisations-Saccharometers“ etc. in den Sitzungsber. d. k. k. öster. Akad. d. Wissensch. math. naturw. Cl. Bd. 21, p. 492.

**) Ebendaselbst Bd. 11, p. 632.

***) Vergl. Stampfer in den Denkschriften d. k. k. öster. Akad. d. Wiss. math. naturw. Cl. Bd. 3, p. 262.

Pohl hat nach dem beschriebenen Verfahren mehrere Liqueure vergleichend mit anderen Methoden untersucht; wir theilen hiervon Folgende mit:

1. Rosoglio von Th. Bauer in Wien, erzeugt im Jahre 1857, untersucht im December 1863.

Specifisches Gewicht des Rosoglio bei 21° C. = 0,9953; daher ist das specifische Gewicht bei 15° C. = 0,9963.

Da der Rosoglio als farblos nicht geklärt wurde, ergibt die gefundene Drehung von + 8,88° den Zuckergehalt zu 6,68 Gewichts-Procenten, entsprechend dem specifischen Gewicht 1,0265 bei 15° C.

Es wird somit $D_a = 1 + D_e - D_z = 1,9963 - 1,0265 = 0,9698$, und der Alkoholgehalt in Gewichts-Procenten 21,4.

Die Abdampfprobe ergab den Zuckergehalt zu 6,98 Proc.

2. Kümmel-Rosoglio von Frd. Fröhlich, erzeugt 1857, untersucht im Jahre 1863.

Specifisches Gewicht des Liqueures bei 15° C. = 0,9963.

Die Polarisation ergab 6,61 Proc. Zucker, einem specifischen Gewicht von 1,0262 bei 15° C. gleichkommend.

Somit wird $D_a = 0,9701$ bei 15° C. und der Alkoholgehalt = 21,16 Gewichts-Procent. Die Abdampfprobe gab 6,98 Proc. Zucker und die vaporimetrische Bestimmungsweise 20,92 Proc. Alkohol zu erkennen.

3. Goldwasser von Dux, erzeugt im Jahre 1857, untersucht im Jahre 1863.

Specifisches Gewicht des Liqueures bei 15° C. = 1,0296.

Die Polarisation ergab den Gehalt an Zucker zu 19,56 Proc., entsprechend dem specifischen Gewicht 1,0813 bei 15° C. Daher wurde $D_a = 0,9483$ und der Gehalt an Alkohol zu 35,56 Gewichts-Procent gefunden.

Die Abdampfprobe ergab die Menge des Zuckers zu 19,48 Proc., Geissler's Probe die des Alkohols zu 35,04 und die Destillationsmethode zu 35,55 Gewichts-Procenten. Die vorstehend beschriebene Methode setzt voraus, dass die Versüssung des Liqueures nur mit Rohrzucker allein geschehen ist, Traubenzucker und Glycerin dürfen also nicht anwesend sein; ferner ist angenommen, dass der Rohrzucker in den alkoholhaltigen Flüssigkeiten sein ursprüngliches Drehungsvermögen für den polarisirten Lichtstrahl nicht verändert habe. Der Verfasser hat indessen durch Versuche festgestellt, dass alkoholhaltige Rohrzuckerlösungen, wenn deren Alkoholgehalt nicht unter 21 Gewichts-Procent liegt, jahrelang unverändert aufbewahrt werden können.

Bei diesem vorgeschlagenen Prüfungsverfahren ist eine etwaige Contraction bei Mischung von Zuckerlösung mit Mischungen von Alkohol in Wasser, sowie eine Dichteänderung nicht berücksichtigt, welche der absichtliche Zusatz von Substanzen bedingt, wodurch die Liqueure einen charakteristischen Geschmack erhalten sollen.

Die hierdurch entstehenden Fehler sind aber meist so klein, (wenn nicht Liqueure mit Zusatz von Fruchtsäften — sogenannte Rataffias — untersucht werden), dass sie bei einer solchen expeditiven Methode vernachlässigt werden können. In Betreff der zu erlangenden Genauigkeit belehren hinlänglich die oben mitgetheilten Versuche.

Aug. Vogel jun.*) hat es versucht die Methode der specifischen Gewichtsbestimmung auf die Alkohol- und Zuckergehaltsbestimmung der Liqueure zu übertragen. Es geschieht diess im Wesentlichen nach dem früher schon von Zenneck für Bieruntersuchungen empfohlenen Verfahren. Das specifische Gewicht des Liqueures ermittelt man zweckmässig mittelst des 100 Gramm-Fläschchens oder unter Anwendung der Jolly'schen Federwage, welche die vierte Decimalstelle mit entsprechender Genauigkeit noch angibt. Sie bietet den Vortheil, dass mit äusserst geringen Mengen von Flüssigkeit experimentirt werden kann **). Ist das specifische Gewicht des Liqueures nun auf die eine oder andere Art mit möglichster Genauigkeit festgestellt, so kocht man ungefähr 150 Grm. in einem tarirten Kolben zur Hälfte ein, und setzt dann wieder Wasser bis zur Herstellung des ursprünglichen Gewichts hinzu. Man bestimmt, nachdem die Flüssigkeit zur Normaltemperatur abgekühlt ist, das specifische Gewicht derselben. Nach den von Balling für Zuckerlösungen von verschiedenem Gehalte berechneten Tafeln ***) ergibt sich aus diesem specifischen Gewichte unmittelbar der Zuckergehalt des Liqueures in Procenten. Ohne Benutzung dieser Tafeln berechnet sich der Gehalt an Zucker aus dem Bruche $\frac{265\,(B - 1)}{B}$, worin B das specifische Gewicht des gekochten Liqueures bedeutet †).

*) N. Repert. der Pharm. Bd. 16, p. 193.

**) Ueber die Anwendung dieses Instrumentes zum Zwecke der Bieruntersuchung vergl. „Die Bieruntersuchung von A. Vogel", Berlin, Berggold 1866.

***) Aus Balling's Gährungschemie, z. B. in R. Hoffmann's Samml. wichtiger Tabellen, Zahlen und Formeln, p. 77.

†) Ist nämlich 1,606 das spec. Gew. des Rohrzuckers, so ist das Volumen einer x-procentigen Zückerlösung $= 100 - x + \frac{x}{1{,}606}$ und das spec. Gew. die-

Der Gehalt an Weingeist (W) ergibt sich aus der Differenz 100 — Z, worin Z die Procente Zucker andeutet. Das specifische Gewicht G des im Liqueur enthaltenen Weingeistes erhält man aus der Gleichung: $G = \frac{1,606 \cdot A \cdot W}{160,6 - A \cdot Z}$, worin A das specifische Gewicht des zu untersuchenden Liqueures darstellt*). Hat man nun das specifische Gewicht des Weingeistes ermittelt, so erfährt man dessen Procentgehalt an Alkohol aus einer der bekannten hierzu aufgestellten Tabellen und durch eine einfache Proportion den Gehalt des Liqueures an Weingeist. Der Verfasser hat diese Methode (I) mit der Abdampf- und Destillationsmethode (II) verglichen und folgende Resultate erhalten:

	I.	II.
Zucker	42,55	43,21
Weingeist	57,45	56,79
	100,00.	100,00.

Nach der ersten Methode untersucht enthielt der Liqueur 20,58 Proc. Alkohol, nach der zweiten 20,00. Der Verfasser hebt noch hervor, dass eine möglichst genaue Einhaltung der Normaltemperatur + 15° C. nothwendig sei, wozu eventuell die oben von Pohl angegebene Reductionsformel angewandt werden kann.

Ist ein Liqueur nicht mit Rohrzucker, sondern mit Traubenzucker hergestellt, so hat man in obigen Formeln an Stelle der Zahl 1,606 die Zahl 1,39, (welche das specifische Gewicht des Traubenzuckers ausdrückt) zu setzen.

---

ser Lösung daher $100 : \left(100 - x + \frac{x}{1,606}\right) = \frac{160,6}{160,6 - 0,606\,x}$. Ist nun wie im gegebenen Falle durch Abrauchen des Liqueurs das spec. Gew. der Zuckerlösung bekannt und = B, so hat man $\frac{160,6}{160,6 - 0,606\,x}$; $x = \frac{160,6\,(B - 1)}{0,606\,B} = \frac{265\,(B - 1)}{B}$.

*) Der Verf. hat diese Gleichung auf eine ähnliche Art festgestellt, wie er diess vorhin für die Zuckerbestimmung gethan hat. Das spec. Gew. des Rohrzuckers ist = 1,606, das des Liqueurs = A, das gesuchte spec. Gew des Weingeistes allein = x. Das Volumen des gegebenen Weingeistes ist $\frac{W}{x}$, das Volumen der Procente an Zucker $\frac{Z}{1,606}$ und hieraus das spec. Gewicht der Mischung: $A = 100 : \left(\frac{W}{x} + \frac{Z}{1,606}\right)$ und hieraus $x = \frac{1,606 \cdot A \cdot W}{160,6 - A \cdot Z}$.

Der Procent-Gehalt an Traubenzucker ist daher $\frac{139\ (B - 1)}{0{,}39\ B}$,

das specifische Gewicht des Weingeistes $= \frac{1{,}39\ A\ .\ W}{1{,}39 - A\ .\ Z}$.

Erkennungsmittel für ächten Kirschbranntwein. Gibt man nach O. Desaga*) zu 6 bis 8 Grm. des zu untersuchenden Kirschbranntweins eine Messerspitze voll geraspeltes Guajacholz, so entsteht, wenn dieser Branntwein unverfälscht ist, beinahe augenblicklich eine schön indigblaue Färbung, welche erst nach einer Stunde vollkommen verschwindet**). Pseudokirschenwasser, welches man vermittelst Bittermandelöl, Kirschlorbeerwasser oder durch Maceration von zerstossenen Kirschensteinen mit Alkohol bereitet hat, erzeugt mit Guajacholz nur eine gelbliche Tinte, ohne jegliche Blaufärbung.

Unterscheidung des Kartoffelspiritus vom Getreidespiritus. Die deutsche Industriezeitung vom Jahre 1866, S. 288 bringt hierüber einen Bericht, der auszugsweise im polytechnischen Notizblatt 1866, No. 16, S. 246 und wörtlich auch im Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie pro 1866, S. 469 wieder zu finden ist und hier als beachtenswerth bezeichnet wird. Der Name des Verfassers ist an den drei genannten Orten nicht angegeben. Ich bemerke hierzu, dass diese Erkennungsprobe mittelst Aethers aus Otto's Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe, 5. Aufl. 1860—1862, Bd. 1, S. 561 entnommen und dass dieselbe von Otto zuerst angegeben worden ist. Dieselbe hat sich bereits in den betreffenden Kreisen eingebürgert und halten wir es daher hier für überflüssig und tendenzwidrig über ein bewährtes Verfahren nochmals zu referiren.

Ermittelung des Saftgehaltes der Zuckerrüben. Nach C. Stammer***) ist für diesen Zweck folgendes Verfahren zur Untersuchung einzelner Rüben empfehlenswerth. Nachdem die Rübe sorgfältig gereinigt und abgetrocknet worden ist, halbirt man dieselbe. Aus der

*) N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 26, p. 216.

**) Ueber ähnliche Blaufärbungen, welche Guajactinctur mit verschiedenen Oxydationsmitteln zeigt, siehe H. Schiff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111, pag. 372.

***) Dingl. polyt. Journ. Bd. 181, p. 406.

einen Hälfte nimmt man nun feine Querschnitte und bringt dieselben bei allmählich bis zu 105° C. gesteigerter Temperatur in einem Strome ganz trockener Luft rasch zur Trockene und zwar bis zur Erreichung eines vollkommen constanten Gewichtes. Die andere Hälfte wird zerrieben und mit einer sehr kräftigen Hebelpresse entsaftet. Den Saft, der zur Entfernung etwa vorhandener Fasern colirt wird, bringt man auf gleiche Art zur Trockene.

Ist nun r der Procentgehalt an Trockensubstanz in der ganzen Rübe, s derjenige des Saftes und x der Saftgehalt der Rübe, so findet man durch einfache Ueberlegung leicht die Gleichung:

$$r = \frac{s}{100} x + (100 - x) \text{ oder } x = \frac{100\,(100 - r)}{100 - s}.$$

Bedeutet w den Wassergehalt der ganzen Rübe und W denjenigen ihres Saftes in Procenten ausgedrückt, so ist, da w = 100 — r und W = 100 — s

$$x = 100 \frac{w}{W}.$$

Letztere Formel ist zur Berechnung etwas bequemer. Kennt man nämlich den procentischen Wassergehalt der Rübe und den ihres Saftes, so ergibt das Verhältniss des ersteren zum letzteren eine Zahl (in Form eines Decimalbruchs), welche direct den Antheil darstellt, den der Saft von der Rübe ausmacht, und welche, mit 100 multiplicirt, den Saftgehalt in Procenten der Rübe ergibt. Folgende kleine Tabelle zeigt einige der vom Verfasser erhaltenen Resultate:

Rübe.	Gewicht der Rüben in Grm.	Trockensubstanz		Daraus abgeleiteter Werth für x, den Saftgehalt der Rüben in Proc.
		des Saftes s Proc. des Saftes.	der Rübe r Proc. der Rübe.	
1	1182	15,96	18,68	96.77
2	394	18,83	21,39	96,85
3	161	17,18	19,79	96,85
			Im Mittel:	96,82.

Prüfung des Mehls in technischer Beziehung. Bei landwirthschaftlichen Ausstellungen ist es wünschenswerth, die verhältnissmässige Güte der Mehlmuster ermitteln zu können, ohne von denselben praktischen Gebrauch durch Erzeugung irgend eines Gebäckes zu machen. Das für solchen Zweck sehr einfache, schnell ausführbare und dabei sichere Verfahren ist nach J. Oser*) folgendes:

„Angenommen, es sind von 20 Mühlen Waizenmehle ausgestellt, so nehme man von jedem Aussteller von dessen schönster Sorte Waizenmehl, welche gewöhnlich mit Nr. 0 oder 00 bezeichnet ist, genau gewogen 1 Loth, gebe jedes Loth Mehl einzeln mit Bezeichnung des Ausstellers in ein kleines Porzellangefäss, giesse auf jedes Loth Mehl ½ Loth reines Wasser und vermenge das Mehl mit dem Wasser gut zu einem Teige. Darnach befühlt und besieht man die verschiedenen Teige. Der festeste Teig berechtigt zu dem Urtheile, dass hierzu das beste Mehl verwendet wurde, der weichste Teig deutet auf das schlechteste Mehl, weil die Güte des Mehles in der Hauptsache von dessen Ausgiebigkeit abhängt; das Mehl nun, von welchem man einen festeren Teig bekommt, muss schon darum ausgiebiger und somit besser sein als jenes, von welchem man einen weicheren Teig bekommt, weil man zu irgend einer Gebäcksorte, zu welcher weicher Teig erforderlich ist, bei besserem Mehle wieder mehr Flüssigkeit zu verwenden vermag und somit mehr Teig und Gebäck erzielt, oder bei gleicher Flüssigkeit weniger Mehl benöthigt, um diese Teig- und Gebäckmasse in quantitativer und qualitativer Beziehung zu erzielen."

„Selbstverständlich ist aber nicht immer die Schuld der Erzeugung des besseren oder minder guten Mehles bei dem Müller zu suchen, da nebst der mechanischen Erzeugung des Mehles, welche allerdings Einfluss auf die Güte desselben hat, grösstentheis die Güte dieses Productes in dem Stoff, aus dem es erzeugt wurde, selbst liegt. Weizen aus südlicheren Gegenden, wo sich der Kleber im Korne selbst mehr und besser ausbildet, gibt ein besseres Mehl als Waizen aus nördlicheren Gegenden, wo sich der Kleber (Pflanzenleim) nicht so reichlich und vollkommen entwickeln kann. Ist nun der festere Teig auch seiner Farbe nach (schön gelbweiss, nicht grauweiss) der hellste, so ist das hierzu verwendete Mehl nicht nur das beste, sondern gehört auch zu den schönsten; es kann sich aber auch ereignen, dass eine Sorte die beste, die andere die schönste ist, — der besseren ist der Vorzug zu geben."

*) Wochenschr. des niederösterr. Gewerbever. 1866, p. 800; Dingler's polyt. Journ. Bd. 183, p. 256.

Wir fügen hier dieser Mittheilung, welche z. B. den als Prüfungscomissäre für Industrieausstellungen etc. fungirenden Personen von Nutzen sein kann, eine Bemerkung über Verfälschungen des Mehles bei, welche wir dem trefflichen, den technischen Chemikern hiermit bestens empfohlenen Werkchen: „Einleitung in die technische Mikroskopie nebst mikroskopisch-technischen Untersuchungen von Dr. Julius Wiesner“ (Wien, Braumüller's Verlag 1867) entlehnen.

Verfälschungen des Mehles mit anderen Mehl- oder Stärkesorten, z. B. Hülsenfrucht-, Mais-, Buchwaizen-Mehl und Kartoffelstärke sind mikroskopisch leicht an den Stärkekörnern zu erkennen. Eine Verfälschung mit Leinsamenmehl ist an den im letzteren nie fehlenden derbwandigen, sechsseitigen, braun gefärbten, der Samenhaut des Leines angehörigen Oberhautzellen, ferner an den grossen Massen von Oeltropfen, welche selbst ein kleines Bruchstück des Leinsamengewebes an Wasser abgibt, endlich an den körnigen Einschlüssen der geschlossenen Zellen dieses Mehles, welche Aleuron*) und nicht Stärke sind, mithin durch Jod nicht gebläut werden, leicht zu erkennen.

Prüfung des Glycerins für pharmaceutische Zwecke. Herm. Hager**) gibt zur Erkennung des sog. erhitzenden Glycerins, (welches wiederholt auf die Haut eingerieben leicht Pusteln erzeugen kann etc.) von dem milde wirkenden folgendes Verfahren an:

Wenn man gleiche Volume rectificirte Schwefelsäure, also SO_3, HO, und käufliches reines Glycerin in einem Probirglase mischt, so findet eine Temperaturerhöhung statt, selten tritt auch gleichzeitig eine schwache oder lichte Bräunung des Gemisches ein. Die Mischung ist klar und höchstens bemerkt man einige wenige in Folge des Schüttelns hineingekommene Luftbläschen. Ein Glycerin, welches sich in dieser Art verhält, ist das milde und für den medicinischen Gebrauch geeignete. Das erhitzende und daher verwerfliche Glycerin zeigt ein entschieden anderes Verhalten, indem im Augenblicke des Zusammenschüttelns mit der Schwefelsäure eine Gasentwicklung stattfindet, ähnlich einer Kohlensäureentwicklung in einer klaren Flüssigkeit. Nach Ent-

*) Unter Aleuron versteht man nach Hartig das Klebermehl, welches wie die Stärke im Pflanzenreiche sehr verbreitet ist. In grösserer Menge findet es sich in Ricinussamen, Mandeln, Kaffee-, Cacao-Bohnen etc. (Vgl. Wiesner a. a. O. p. 74.)

**) Pharm. Centralhalle, Jahrg. VIII, p. 18.

weichung des Gases und Beruhigung des Gemisches entsteht die Gasentwicklung aufs Neue, sobald man wiederum schüttelt. Diese Erscheinung lässt sich mehrere Male in dieser Art wiederholen. Eine Glycerinsorte gewährt eine stärkere Gasentwickelung als die andere. Aus 100 Grm. Glycerin sammelte der Verf. circa 8 Kubikcentimeter Gas, welches bei näherer Prüfung aus Kohlensäure und Kohlenoxydgas bestand.

Der Verf. fand in dieser untersuchten Glycerinsorte Ameisensäure und Oxalsäure, in anderen auch starke Spuren von Ammoniak. Sämmtliche Sorten des erhitzenden Glycerins waren auf chemischem Wege gereinigt und als purum in den Handel gebracht, während die milde wirkenden durch Destillation gereinigt waren. Es dürfte sich hieraus, wie der Verf. mit Recht sagt, die Nothwendigkeit ergeben, für den medicinischen Gebrauch stets nur Glycerinum destillatione depuratum anzuwenden.

Bestimmung des Salpetrigsäureaethers (aether nitrosus) im Spiritus aetheris nitrosi. John T. Miller*) gründet auf das Verhalten des Salpetrigsäureaethers zu Kupferlösung ein colorimetrisches Verfahren, wonach noch geringe Mengen des Nitrits im Salpeteraether-Weingeist bestimmt werden können. Die hierzu dienende Kupferlösung bereitet man durch Auflösen von 200 Grains (c. 12 Grm.**) dünnem Kupferblech in Salpetersäure. Die Flüssigkeit wird dann zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 4—5 Unzen Wasser aufgenommen, mit einigen Tropfen Natron- oder Kalilauge bis zum Trübewerden vermischt, und durch Zusatz von 60 Grains (c. 3,6 Grm.) kryst. essigsaurem Natron und Wasser auf 10 Unzen verdünnt. Die einige Stunden lang der Ruhe überlassene Flüssigkeit wird darauf filtrirt. Versetzt man dieselbe nun mit etwas Salpetrigsäureäther, so erscheint sie blaugrün und ändert ihren Farbenton bei einem bestimmten Zusatz des Aethers in Grün um. — Zur Bestimmung benutzt man zwei weisse Unzengläser, wovon ein jedes ½ Unze der Kupferlösung enthält, und setzt dann der einen Portion aus einer Bürette von dem zu prüfenden Salpeteraether hinzu, bis die Flüssigkeit blaugrün erscheint, während man zu der anderen Portion von einer Normal-Aetherlösung fliessen lässt, bis man genau denselben Farbenton erreicht hat. Diese Normal-

---

*) Pharm. journ. and transact., sec. ser. Vol. VIII, p. 57.

**) Siehe Bd. 5, p. 434 dieser Zeitschrift, Anmerkung.

lösung erhält man durch Vermischen von 5 Vol. Salpetrigsäureaethers, nach Liebig's Methode*) dargestellt, mit 95 Vol. rektificirtem Weingeist. Aus der verbrauchten Menge Normallösung und der des Salpeteraether-Weingeistes lässt sich der Gehalt des letzteren leicht berechnen. Die Aetherflüssigkeiten lasse man nur langsam zur Probelösung laufen, in Zwischenräumen von etwa einer Minute. Sollte der Salpeteraetherweingeist mit Jodkaliumlösung gebräunt werden, so muss man die zur Untersuchung bestimmte Menge vorher mit etwas Magnesia schütteln und filtriren. Würden die zur Vergleichung kommenden Aetherlösungen in ihrem Gehalte sehr differiren, wäre die Normallösung z. B. 10—12 mal so stark wie die andern, so ist es rathsam, erstere noch zu verdünnen, widrigenfalls man ein zu niedriges Resultat erhält.

Der Verf., welcher nach dieser Methode verschiedene Sorten von Salpeteraetherweingeist untersucht hat, macht ferner noch darauf aufmerksam, sich frisch bereiteter Normalaetherlösung zu bedienen; sie darf höchstens nur wenige Tage alt sein.

Prüfung des Rosenöls. Die im dritten Jahrg. dieser Zeitschrift Seite 479 beschriebene Methode der Rosenölprüfung von Hager ist von Redwood**) einer Untersuchung unterworfen worden, wonach jene keineswegs zuverlässig wäre. Von vier als ächt erklärten Sorten des Oeles, welche der Verf. von Dan. Hanbury erhalten hatte***), erzeugten zwei (englischer und französischer Herkunft) mit Schwefelsäure etc. einen flockigen Niederschlag wie bei Spermaceti; die anderen beiden (französischer und türkischer Herkunft) bestanden die Probe. Roshé- und Idris-Yaghiöl (von einer Andropogonart gewonnen), welche nach Hanbury identisch sind, was auch Redwood's Reactionen zu bestätigen scheinen, indem sie gleiche Resultate zeigten, gaben einen dunklen harzartigen Niederschlag, gerade so wie ihn Hager von dem Oele von Pelargonium, Geranium und der Rosenpalme beschreibt. Aechtes Geraniumöl lieferte wie türkisches Rosenöl eine klare braune Lösung. Mit Spermaceti wurde dasselbe Resultat erhalten, wie es Hager an-

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 30, pag. 142.

**) Pharm. journ. and transactions, Vol. VII, Sec. Ser. No. X, p. 499.

***) In Betreff der Verfälschungen, der Production etc. des Rosenöles vgl. den Bericht von Dan. Hanbury; (Pharm. journ. and transact. Vol. XVIII, p. 504), und die neueren Mittheilungen von R. Bauer (N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 27, p. 1—20.

gibt. Zwei der Verfälschungsmittel liessen sich als solche hiernach erkennen, das andere jedoch nicht. — Bei der Beurtheilung aetherischer Oele auf Reinheit begegnet man einer grossen Schwierigkeit durch die Verschiedenheit ächter Proben eines und desselben Oeles. Diess rührt zum Theil von dem Einfluss des Bodens und des Klimas auf die Oel gebenden Pflanzen her, zum Theil aber auch von der Darstellungsart und den Veränderungen, welche das Oel während des Aufbewahrens erleidet. So enthält englisches Rosenöl eine grosse Quantität eines festen Fettes, welches dessen Schmelzpunkt erhöht und die dem Spermaceti ähnliche Hager'sche Reaction verursacht. Einige französische Sorten enthalten ebenfalls von diesem Fett, während in dem türkischen Oele nur wenig davon vorkommt. Man kann daher kaum erwarten, dass verschiedene Proben eines Oeles, das in seiner Zusammensetzung so verschiedenartig sein kann, mit demselben Prüfungsmittel gleiche Reaction geben.

Resina Jalappae und seine Verfälschung mit dem Harze aus der stengeligen Jalappe. Zur Erkennung dieser Verfälschung und zur quantit. Bestimmung beider Harze nebeneinander, empfiehlt Kohlmann*) die Ermittelung des specifischen Gewichtes.

Das spec. Gewicht des Jalappenharzes findet man einfach auf die Weise, dass man eine abgewogene Menge stecknadelknopfgrosser Stückchen des Harzes in ein Fläschchen bringt, Glycerin hinzugiesst, und allmählich so viel Wasser, dass nach dem Schütteln und Ruhigstehenlassen die eine Hälfte der Stückchen nach oben, die andere Hälfte nach unten zu drängt. Bestimmt man nun das spec. Gewicht des so erhaltenen verdünnten Glycerins, so drückt dessen Grösse auch das spec. Gewicht des Jalappenharzes aus. Der Verf. fand auf diese Weise das spec. Gewicht von selbstbereitetem Wurzelharz zu 1,146, das von selbst bereitetem Stengelharz zu 1,047.

Auf Grundlage dieser Zahlen, deren Richtigkeit durch mehrfache Versuche festgestellt wurde, ergibt sich das Mengenverhältniss des Wurzelharzes (x) und des Stengelharzes (y) aus der Proportion $x : y = c - b : a - c$. Hierin bedeutet a das spec. Gewicht des Wurzelharzes, b das spec. Gewicht des Stengelharzes und endlich c das spec. Gewicht der Mischung.

Ein zur Untersuchung dienendes Jalappenharz zeigte das spec.

*) Archiv d. Pharm. Bd. 128 (zweite Reihe), p. 67.

Gewicht 1,136; hieraus berechnen sich nach der Proportion $x : y = 1136 - 1047 : 1146 - 1136 = 89 : 10$ in 99 Thln. des Harzgemisches 10 Thle. Stengelharz, d. i. circa 10 Proc. Zusatz.

Bei Anwendung dieses Verfahrens ist selbstredend die Abwesenheit etwaiger anderer Verunreinigungen vorausgesetzt.

Zur Unterscheidung des natürlichen Camphers vom künstlichen empfiehlt J. W. Bailey*) ein kleines Stückchen desselben auf einem Objectglase in einem Tropfen Alkohol zu lösen und darauf die Lösung verdunsten zu lassen. Die sich hierbei bildenden Krystalle zeigen bei der Betrachtung mit polarisirtem Lichte schöne Farben, sobald sie von natürlichem Campher herrühren, nicht aber, wenn derselbe sog. künstlicher (salzsaures Terpentinöl $€_{10}$ H_{16}, HCl) war.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber die Anwendung des Kreosots zur Anfertigung mikroskopischer Präparate. Stieda**) empfiehlt zur Conservirung mikroskopischer Präparate statt des Terpenthins oder Nelkenöls mit Kutschin das Kreosot, welches ohne vorherige Entwässerung der Präparate durch Alkohol sehr rasch aufhellend wirkt. Die überschüssige Flüssigkeit wird zuerst entfernt, darauf ein Tropfen Kreosot zugesetzt, dieses, sobald das Präparat durchsichtig geworden ist, abgewischt, worauf der Einschluss in Canadabalsam oder Dammar folgt. — Einen brauchbaren Kitt kann man sich darstellen durch Verreiben von Dr_{I} Zinkoxyd (Zinnober Dr_{II}) und Dr_{I} Terpenthin mit einer Unze einer concentrirten Lösung von Dammarharz in Terpenthin.

Ueber das Tyrosin und einige seiner Reactionen. W. Kühne***) hat durch eine höchst interessante Arbeit den Beweis geliefert, dass das Pankreassecret im Stande ist, bei 40° C. grosse Mengen von gekochtem Fibrin und Eiweiss, ohne jegliche Spur von Fäulnisserschei-

*) Deutsche Industrieztg 1866. No. 43, p. 428.

**) Centralblatt f med. Wissenschaft. 1867, p. 270.

***) Archiv f. patholog Anat. Bd. 39, p. 130.

nungen aufzulösen und zu verdauen. Aus dem Fibrin erhielt Kühne durch eine 4 1/2 stündige Verdauung mit Pankreassubstanz etwa 61 Proc. Pepton, 3,86 Proc. Tyrosin und 9,1 Proc. Leucin. Ungefähr 26 Proc. der bei der Pankreasverdauung entstehenden Körper bleiben vorläufig unbekannt. Unter ihnen befindet sich eine merkwürdige Substanz, welche dem Anilin ähnliche Reactionen gibt. Das bei der Einwirkung der Pankreassubstanz auf Fibrin entstehende Tyrosin kann mit Leichtigkeit chemisch rein gewonnen werden, so dass Kühne die folgende Methode zur Darstellung des Tyrosins allen anderen vorzieht. Das Verfahren ist folgendes: Das Pankreas eines gut genährten und 5 bis 6 Stunden vor dem Schlachten noch reichlich gefütterten Thieres wird frisch gewogen, gut zerhackt, mit etwas Sand und Wasser zu einem feinen Schlamm zerrieben, zu der 10fachen Menge rohen Blutfibrins gegeben und das Ganze mit 12 — 15 Theilen Wasser versetzt, welches zweckmässig vorher schon auf 45° C. mit dem Fibrin erwärmt worden. Man erhält die Masse 4 — 6 Stunden unter häufigem Umrühren bei dieser Temperatur, setzt dann wenig Essigsäure zu und erhitzt ohne Rücksicht auf etwa ungelöst gebliebenes Fibrin zum Sieden. Hierauf wird durch Leinen colirt, die Flüssigkeit auf freiem Feuer bis zur dünnen Syrupconsistenz abgedampft und noch heiss in einem Kolben so lange, mit starkem Weingeist versetzt, geschüttelt, bis ein deutlich flockiger Bodensatz entsteht. Von diesem wird nach dem Erkalten abfiltrirt, und das Filtrat durch Destillation soweit concentrirt, bis es in der Wärme einen dicken Brei bildet. Nachdem die Masse zur vollkommenen krystallinischen Ausscheidung einen Tag in der Kälte gestanden, wird sie auf einem Filter von der Mutterlauge möglichst befreit, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und dann in viel Wasser von etwa 50° vertheilt, wodurch alles Leucin gelöst wird, während das Tyrosin beinahe weiss zurückbleibt. Zur Reinigung ist nicht das Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure oder Ammon zu empfehlen, denn das so gewonnene Tyrosin ist mit einer, wenn auch in geringer Menge auftretenden organischen Substanz verunreinigt, welche in der ammoniakalischen Lösung das Filtriren erschwert und beim Abdampfen selbst mit sehr verdünnter Salzsäure eine feuerrothe Farbe annimmt. Man krystallisirt das Tyrosin deshalb zuerst aus heissem Wasser um, und endlich zur Erzielung grösserer Krystalle mit den genannten Lösungsmitteln. Das so gewonnene Tyrosin zeigt die Piria'sche und die von L. Meyer *) modificirte Hoffmann'sche Reactionen. Für

*) Diese Zeitschrift Bd. 3, p. 199.

die erste ist zu bemerken, dass beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade im Uhrgläschen sehr schnell Bildung von Tyrosinschwefelsäure unter Rothfärbung eintritt, und dass die schön violette Färbung in der Lösung des tyrosinschwefelsauren Baryts mit Eisenchlorid durch einen Ueberschuss des letzteren wieder schwindet. Die Hoffmann'sche Probe ist bekanntlich noch empfindlicher und daher mehr in Gebrauch; da sie aber in gleicher Weise angestellt wird, wie die Millon'sche allgemeine Eiweissreaction, gleichviel ob in der ursprünglichen Form oder nach L. Meyer mit reinem salpetersaurem Quecksilberoxyd unter Zusatz von salpetriger Säure, so macht Kühne auf folgenden leichtbemerkbaren Unterschied aufmerksam: Eiweissstoffe und alle Peptone ohne Ausnahme geben mit salpetersaurem Quecksilberoxyd allein gekocht nur eine weisse Fällung, auf Zusatz von sehr verdünnter salpetriger Säure wird die Flüssigkeit dann schmutzig roth und die Flocken, welche immer grobkörnig sind, nehmen dieselbe Farbe an. Ist Tyrosin zugleich in Lösung, so entsteht eine prachtvoll rothe Lösung über dem Niederschlage und, wenn viel Tyrosin zugegen, ist dem letzteren zugleich ein feinpulveriger tiefrother Niederschlag beigemengt. Ein solcher Unterschied wird sehr deutlich beobachtet an allen Verdauungsflüssigkeiten, je nachdem man mit Alkohol gewaschenes Pepton verwendet, oder die peptonhaltige unreine Mutterlauge, welche noch viele in Alkohol lösliche Stoffe enthält. Ob die letztere dann aber wirklich Tyrosin enthält, kann natürlich nur die Darstellung des reinen Körpers in Krystallen mit allen vom Tyrosin bekannten Eigenschaften lehren. Kühne hebt ferner hervor, dass das reine Tyrosin beim Verbrennen auf Platinblech den Geruch nach Phenylalkohol und Nitrobenzol, nicht, wie häufig angegeben wird, den nach verbrannten Haaren entwickelt. Der Geruch nach verbrannten Haaren ist so penetrant, dass er nie unbemerkt bleiben kann. Reines Tyrosin entwickelt ihn nie; und der Geruch, den man wirklich wahrnimmt, stimmt sehr gut zu der bekannten Thatsache, dass Tyrosin, der trockenen Destillation unterworfen, Phenylalkohol gibt. Das Auftreten von Nitrobenzol wird ebenfalls erklärlich, seit Barth gezeigt, dass Tyrosin mit Kali geschmolzen Paraoxybenzoësäure liefert. Eine vortreffliche und sehr empfindliche Reaction für das Tyrosin bildet ferner die Behandlung mit sehr wenig warmer concentrirter Salzsäure und einer Spur chlorsauren Kalis, wobei eine dunkelorangerothe Lösung entsteht.

Ueber die optischen Eigenschaften des Blutfarbstoffs. Nach den Untersuchungen von Nawrocki*) ist das Schwefelammonium nicht gleich der Stokes'schen Eisenvitriol- oder Zinnchlorürmischung als einfaches Reductionsmittel des Hämoglobins zu betrachten. In geringer Menge zugesetzt wirkt dasselbe nur langsam, in etwas grösserer reducirt es fast augenblicklich das Hämoglobin. Hat man aber etwa $^1/_3$ Vol. Schwefelammonium der verdünnten Hämoglobinlösung zugesetzt, so tritt in Roth an der Linie C. ein dunkler Streifen auf, es lassen sich durch Schütteln mit Luft die beiden Streifen des Oxyhämoglobins nicht mehr hervorrufen, der sonst breite, durch verwaschene Ränder sich auszeichnende Reductionsstreifen wird schmal und scharf begrenzt und bald tritt auch ein zweiter breiterer aber matter Streifen auf. Der erste dunkle Streifen nimmt etwa den Zwischenraum der beiden Streifen des Oxyhämoglobins oder noch genauer des Kohlenoxydhämoglobins ein. Der zweite breitere und mattere deckt die Linie E, dieselbe nach b überragend. Lässt man darauf die mit Schwefelammonium versetzte Hämoglobinlösung in einem Reagensgläschen stehen, so verschwinden selbst die letztgenannten Streifen innerhalb 24—48 Stunden vollständig. Das Schwefelammonium wirkt also zuerst reducirend, später zersetzend auf das Hämoglobin ein. Der frühere oder spätere Eintritt der Zersetzung, der sich durch die obengenannten zwei Absorptionsstreifen kundgibt, hängt von der Menge des zugesetzten Schwefelammoniums und vom Luftzutritt ab; Schütteln mit Luft beschleunigt den Process. — Auf Blut, welches nahezu mit Kohlenoxyd gesättigt ist, wirkt auch nach Nawrocki's Untersuchungen, wie früher schon Hoppe-Seyler**) gefunden, das Schwefelammonium innerhalb der ersten 24—48 Stunden nicht merklich ein; hat man nicht allzu grossen Ueberschuss von gelbem Schwefelammonium genommen, so ist sogar die eigenthümliche Farbe des Kohlenoxydhämoglobins nicht zu verkennen. Hoppe-Seyler***) gründet hierauf bekanntlich eine Methode zum Nachweis des Kohlenoxyds im Blute, da jedoch im normalen Blute durch Schwefelammonium die oben beschriebenen zwei Absorptionsstreifen in relativ kurzer Zeit auftreten, so könnte dieses vielleicht zu Täuschungen führen, um so mehr, als der Untersuchende durch die gangbaren Angaben, dass das Schwefelammonium langsamer als Eisen-

*) Centralbl. f. medic. Wissenschaften 1867, No. 12, p. 177.
**) Diese Zeitschr. Bd. 3, p. 439.
***) a. a. O.

oder Zinnoxydullösungen die Reduction zu Stande bringe, sich wohl verleiten lassen möchte, nach dem Zusatze des Schwefelammoniums die Blutmischung einige Zeit bei Seite zu stellen, ehe er dieselbe spectroskopisch untersucht. Nawrocki empfiehlt daher namentlich in forensischen Fällen Zinnoxydullösung als Reagens anzuwenden. (Eine mit genügender Weinsteinsäure versetzte und nachher mit Ammon neutralisirte klare Lösung von käuflichem Zinnsalz.) Diese Lösung kann nach Nawrocki dem zu untersuchenden Blute in beliebigem Ueberschuss zugesetzt werden, wegen ihrer Farblosigkeit stört sie selbst bei starker Verdünnung des Blutes die spectroskopische Untersuchung nicht im Mindesten, ja man kann das damit versetzte Blut wochenlang in offenen Reagensgläsern stehen lassen, ohne dass Zersetzung eintritt. — Wenn man nach Stokes' Angabe verdünntes Blut mit etwas Essigsäure versetzt, nachher ein gleiches Volum Aether zusetzt und vorsichtig mischt, so nimmt der Aether fast die ganze Menge des Hämatins auf. Diese ätherische Lösung zeigt viel prägnanter, als die einfach mit Essigsäure versetzte Blutlösung, drei Absorptionsstreifen. Der erste deckt die Linie C im Rothen, der zweite im Grünen vor E fällt nahezu mit dem zweiten des Oxyhämoglobins zusammen, der dritte zwischen b und F ist in der Regel weniger deutlich.

Zum Studium der Eigenschaften des Hämatins in alkalischer Lösung wandte Nawrocki theils in Ammon gelöste Häminkrystalle an, theils von Wittich'sches Hämatin, welches unter Zusatz von etwas Ammon in Wasser gelöst wurde. — Behandelt man solche Lösungen mit Eisenoxydul- oder Zinnchlorürlösung, so treten statt des zwischen C und D gelegenen, das Hämatin in alkalischer Lösung charakterisirenden Streifens, die beiden bei Kühne*) abgebildeten Streifen γ und δ auf, wovon der zweite (δ) meist nur schwach ausgeprägt ist. Beim Schütteln mit Luft verschwinden sie nicht, ja man kann diese Lösungen des sog. reducirten Hämatins mit Eisessig versetzen und mit Aether schütteln. Die ätherische Lösung, welche schon dem Auge viel röther erscheint als eine in gleicher Weise dargestellte Lösung des v. Wittich'schen Hämatins, zeigt innerhalb der ersten 24 Stunden die beiden genannten Streifen noch eben so deutlich. Nach längerem Stehen scheint sie in das normale saure Hämatin überzugehen, denn an Stelle dieser zwei treten die drei ebengenannten Streifen auf. — Setzt man jedoch Schwefelammonium zu einer alkalischen Hämatinlösung, so erscheinen statt

*) Dessen Lehrb. der physiol. Chemie 1866, p. 211.

derselben die beiden oben bereits beim Hämoglobin beschriebenen Streifen. Am schönsten treten diese Streifen auf, wenn man das v. Wittich'sche Hämatin in alkoholischer Lösung anwendet. Sie stimmen mit denen überein, die Stokes*) als die des reducirten rothen Hämatins abgebildet hat, auch wusste derselbe bereits, dass Schwefelammonium sie leicht hervorruft und räth daher zu Hämatin in alkalischer Lösung Schwefelammonium zu setzen, ehe man dasselbe spectroskopisch untersucht. Fügt man nun zu einer solchen Lösung Eisessig und schüttelt mit Aether, so färbt sich, bei genügend langer Einwirkung des Schwefelammoniums, der Aether gar nicht oder doch nur sehr schwach röthlich; Absorptionsstreifen zeigt diese ätherische Lösung nicht mehr. Nawrocki empfiehlt hiernach das Schwefelammonium als ein sehr empfindliches Reagens auf Hämatin; in hohem Grade verdünnte Lösungen v. Wittich'schen Hämatins oder gefaulten Blutes zeigen nach Zusatz von Schwefelammonium die beiden Absorptionsstreifen deutlich.

Methode der Blutprüfung. Nawrocki**) bringt nach seinen Beobachtungen folgende Methode der Blutprüfung in Vorschlag: Flüssigkeiten können zunächst unmittelbar spectroskopisch untersucht werden, ob sie die beiden, das Oxyhämoglobin charakterisirenden Streifen zeigen, was in den seltensten Fällen der Fall sein wird. Trockne Massen werden mit Wasser unter Zusatz von Ammon ausgelaugt und die Lösung ebenfalls zunächst auf die Hämoglobinstreifen geprüft. Sollte sich die feste Masse nicht leicht lösen, so ist es zweckmässig, dieselbe mit reinem Ammon zu übergiessen und in einem zugestopften Gläschen längere Zeit stehen zu lassen. — Die ursprüngliche Flüssigkeit oder die ammoniakalische Lösung der trocknen Masse wird hierauf mit Eisessig versetzt und mit wenigstens dem gleichen Volum Aether geschüttelt; sollte sich der Aether nicht gut wieder abscheiden, so setzt man tropfenweise Eisessig zu, bis der etwa entstandene Niederschlag sich zu setzen beginnt, oder auch aufgelöst wird, wonach gewöhnlich der mehr oder weniger gefärbte Aether auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich ansammelt. Auf diese Weise ist es Nawrocki gelungen, aus Harn und Milch, die derselbe mit wenig Blut zusammen faulen liess, aus, seit einem halben Jahre aufbewahrtem verfaultem Blut etc. das Hämatin auszuziehen und nachzuweisen. Sollte die äthe-

*) Philos. Magazine Bd. 28, p. 393, Fig. 4.
**) Centralbl. f. medic. Wissenschaften 1867, No. 13, p. 195.

rische Lösung zu verdünnt sein, so concentrirt man dieselbe so weit als möglich, löst das etwa ausgeschiedene Hämatin durch Zusatz einiger Tropfen Eisessig wieder auf und untersucht spectroskopisch, ob die drei oben erwähnten Streifen, zunächst der bei C im Rothen und dann der erste im Grünen vor E, nicht zu sehen sind. Darauf neutralisirt man die saure ätherische Lösung mit Ammon, wobei das Hämatin ausgefällt wird und die farblose Aetherschicht mittelst einer Pipette entfernt werden kann. Durch weiteren Zusatz von Ammon und Wasser löst man das Hämatin wieder auf, überzeugt sich mit dem Spectralapparat, ob etwa der Streifen des alkalischen Hämatins zu bemerken ist, der jedoch nur bei grösserer Concentration der Flüssigkeit deutlich erscheint, fügt nachher Schwefelammonium hinzu, mischt dasselbe gut mit der Flüssigkeit und wird nun selbst bei Anwesenheit sehr geringer Mengen von Hämatin noch deutlich die oben beschriebenen beiden (wenigstens ganz scharf den ersten) Schwefelammonium-Hämatinstreifen erblicken.

Einwirkung von Schwefelkalium auf Oxyhämoglobin. Bringt man nach Preyer*) ein Stückchen Schwefelleber in eine kalte wässerige Oxyhämoglobinlösung, welche die beiden Sauerstoffstreifen deutlich getrennt erscheinen lässt, so treten dieselben Erscheinungen ein, wie sie Nawrocki durch die Einwirkung von Schwefelammonium beobachtete (s. oben). Das Schwefelkalium löst sich ohne Trübung auf, und an die Stelle der beiden Sauerstoffstreifen tritt zunächst das breite Band des sauerstofffreien Hämoglobins, unmittelbar danach aber, besonders schnell bei gelindem Erwärmen, erscheinen die beiden andern Streifen, von denen der eine tief schwarz und ausserordentlich scharf begrenzt ist. Er erstreckt sich von D $^{7}/_{20}$ E bis D $^{12}/_{20}$ E, der anderen schwächeren von D $^{17}/_{20}$ bis E $^{5}/_{8}$ b. Die Flüssigkeit bleibt beim Kochen klar, aber es wird das Spectrum in seiner ganzen Ausdehnung schattig und von den zwei Streifen sieht man nichts. Merkwürdiger Weise kommen aber beide in ihrer vollen Intensität augenblicklich wieder zum Vorschein, wenn man die Lösung schnell abkühlt. Der Versuch lässt sich mit derselben Flüssigkeit mehrmals wiederholen. — Schwefelkalium verändert eine wässerige Lösung von Kohlenoxydhämoglobin auch nach tagelanger Einwirkung nicht, die beiden bekannten Absorptionsstreifen bleiben unverändert. Ist jedoch ein grosser Ueberschuss von Schwefelkalium neben dem Kohlenoxydhämoglobin in Lösung und wird letztere zum Kochen erhitzt, dann ver-

*) Centralbl. für medic. Wissenschaften 1867, No. 18, p. 274.

schwinden die Kohlenoxydhämoglobinstreifen, und beim Abkühlen treten die oben beschriebenen beiden Streifen auf, beim Kochen verschwinden sie, beim Abkühlen erscheinen sie wieder u. s. f.

Einwirkung von Cyankalium und Blausäure auf Hämoglobin. Concentrirte und verdünnte Lösungen von Cyankalium verändern nach Untersuchungen von W. Preyer*) das optische Verhalten einer wässerigen Oxyhämoglobinlösung in der Kälte nicht. Erwärmt man aber einige Augenblicke auf die Körpertemperatur, so verschwinden die Oxyhämoglobinstreifen im Spectrum und ein breites Absorptionsband, dem des sauerstofffreien Hämoglobins sehr ähnlich, aber etwas dem Violett genähert, erscheint. Die so erhaltene Lösung unterscheidet sich aber mehrfach von einer sauerstofffreien Hämoglobinlösung: ihre Farbe hat einen gelblichen Schimmer, sie coagulirt nicht beim Erhitzen, hält sich wochenlang unverändert und durch anhaltende Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs lassen sich die Oxyhämoglobinstreifen nicht wieder hervorrufen. Durch Einwirkung von Schwefelammonium verschwindet das breite Band und ein neues Spectrum mit zwei Streifen, die denen des Kohlenoxyhämoglobins gleichen, nur dass sie dem Violett näher gelegen sind, erscheint. Durch Sauerstoff werden sie ausgelöscht und man erhält wieder das breite Band des reducirten Hämoglobins, durch Schwefelammonium wieder die den Kohlenoxydhämoglobinbändern gleichenden Streifen u. s. f. — Jetzt gerinnt die Lösung beim Erwärmen. — Setzt man einer reinen wässerigen Lösung von Kohlenoxydhämoglobin Cyankalium zu, so muss man weit über 40° C. erwärmen, bis die Kohlenoxydhämoglobinstreifen verschwinden und dasselbe breite Band wie beim reducirten Hämoglobin auftritt. Schwefelammonium bewirkt dieselben Veränderungen, die oben angegeben wurden. Durch Sauerstoff verschwinden die zwei neuen Streifen und es tritt wieder das breite Band des sauerstofffreien Hämoglobins oder das Spectrum des Kohlenoxydhämoglobins auf. Bringt man wenig Blausäure zu einer Lösung von Kohlenoxydhämoglobin, so bleiben die das letztere charakterisirenden Streifen unverändert. Wird aber Schwefelammonium dazu gebracht und gelinde erwärmt, so trübt sich die Lösung und gibt das neue Spectrum. Mit Luft geschüttelt zeigt die filtrirte Lösung wieder das breite Reductionsband oder die Kohlenoxydhämoglobinstreifen, oder endlich auffallenderweise die Oxyhämoglobinstreifen. Schwefelammonium zu Blausäure enthaltender wässeriger

*) Centralbl. f. medic. Wissenschaften 1867, p. 259.

Oxyhämoglobinlösung gebracht, löscht dessen Streifen aus, es tritt das Reductionsband an die Stelle. Man braucht aber nur gelinde zu erwärmen, dann tritt das neue Spectrum, das Reductionsspectrum zweiter Ordnung, wie man es nennen könnte, auf. Die Lösung trübt sich jetzt. Wenn man aber anhaltend Sauerstoff zuführt und filtrirt, sieht man wieder das Band des sauerstofffreien Hämoglobins und bei weiterer Sauerstoffzufuhr das Spectrum des Oxyhämoglobins, dieses aber nur auf ganz kurze Zeit wiedererscheinen. Blausäure, oder besser Cyankalium, weil die Trübung fortfällt, zu einer sehr wenig Schwefelammonium enthaltenden Lösung sauerstofffreien Hämoglobins gebracht, ruft zuerst durch den mitgerissenen Sauerstoff der Luft die Streifen des Oxyhämoglobins hervor, dann erscheint das Reductionsspectrum 1. Ordnung, hierauf bei ganz gelindem Erwärmen ohne Schütteln das 2. Ordnung und wenn man jetzt mit Luft schüttelt, erhält man wieder das Band des sauerstofffreien Hämoglobins und bei weiterer Sauerstoffzufuhr die Oxyhämoglobinstreifen. Die violette Lösung wird hellroth mit gelblichem Schimmer.

Das Cyankalium und die Blausäure verbinden sich also chemisch mit dem Hämoglobin (für den CyH kam Hoppe-Seyler*) auf anderem Wege zu demselben Resultat), und die Verbindungen, das Cyanwasserstoffhämoglobin und das Cyankaliumhämoglobin, von denen das letztere sehr beständig ist, enthalten Sauerstoff, der an Schwefelammonium abgegeben wird, aber anders und zwar fester gebunden ist, als der im Oxyhämoglobin. Blausäure und Cyankalium, beide die heftigste Dyspnoe erzeugend, wirken wahrscheinlich deshalb so ungemein schnell tödtlich, weil sie, mit dem Hämoglobin sich verbindend, dieses nicht nur der Fähigkeit berauben, sich in Oxyhämoglobin zu verwandeln, sondern auch den vorhandenen Hämoglobinsauerstoff binden, während z. B. Kohlenoxyd wenigstens diesen disponibel lässt. Bei Blausäure- und Cyankaliumvergiftungen ist daher nach Preyer künstliche Respiration und Transfusion indicirt.

Das Cyanwasserstoffhämoglobin ist beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung coagulirbar, das Cyankaliumhämoglobin nicht. Das Spectrum des sauerstoffhaltigen Cyankaliumhämoglobins ist fast gleich dem des reducirten Hämoglobins, das des reducirten Cyankaliumhämoglobins zeigt die ein Wenig nach dem Violett zu verschobenen Kohlenoxyd-

*) Virchow's Archiv Bd. 38, p. 435.

hämoglobinstreifen. Ihre Lage ist D $\frac{5}{20}$ E bis D $\frac{10}{20}$ E und D $\frac{15}{20}$ E bis E $\frac{2}{4}$ b, dagegen die des Kohlenoxydhämoglobins: D $\frac{2,5}{20}$ E bis D $\frac{8,5}{20}$ E und D $\frac{13,5}{20}$ E bis E $\frac{7}{8}$ b.

Cyankalium ist nach Preyer ein treffliches Mittel, um Kohlenoxydhämoglobin vom Oxyhämoglobin zu unterscheiden.

Ueber die Gallenfarbstoffprobe mit Salpetersäure. Nach den Untersuchungen von H. Huppert*) lässt das übliche Verfahren, Gallenfarbstoff im Harn nachzuweisen, oft in Zweifel, nicht bloss dann, wenn nur geringe Mengen Gallenpigment vorhanden sind, sondern auch wenn man Grund zu der Annahme hat, dass grosse Mengen Pigment zugegen sind.

Die Reaction kann bei Verschluss der Gallenwege und deutlich ikterischer Färbung der Haut und des Harns zweifelhaft ausfallen, mag man den Harn mit der Salpetersäure schichten oder ihn mit derselben vermischen. In andern Fällen würde man geneigt sein, die Gegenwart von Gallenfarbstoff anzunehmen, auch wenn sonst Nichts für das Bestehen eines Ikterus spricht, und das ist namentlich der Fall bei den wenig gefärbten Harnen Anämischer und Chlorotischer. Der Grund, warum die Reaction oft ausbleibt, wo man sie mit Bestimmtheit glaubte erwarten zu dürfen, liegt in verschiedenen Umständen, von denen der wichtigste der ist, dass der ikterische Harn nicht immer das gelbe Pigment enthält, welches bei der Behandlung mit der Säure den Farbenwechsel darbietet (Bilirubin), sondern nur grünes (Biliprasin); Huppert hat diess wiederholt zu beobachten Gelegenheit gehabt. In einem solchen Falle kam in dem Harn fast während der ganzen Dauer der Krankheit bloss dieses Pigment vor; beim Schichten des Harns mit gelber Salpetersäure trübte sich derselbe sehr stark, ohne den Farbenwechsel zu zeigen, und der die Trübung bedingende Körper sammelte sich allmählich als dunkelgrüne Masse auf der Oberfläche des Harns an, wo er von dem gleichzeitig vorhandenen Schaum so verdeckt war, dass er bei minder aufmerksamer Beobachtung leicht übersehen werden konnte. Schichtet man andererseits gallenpigmentfreien Harn mit Sal-

*) Archiv der Heilkunde Bd. 8, p. 351.

petersäure, so bilden namentlich die erwähnten blassen Harne an der Grenze beider Flüssigkeiten violette, rothe und gelbe Zonen, die sich von denen gallenfarbstoffhaltiger Harne durch das blosse Ansehen nicht unterscheiden lassen. Diese Reaction ist nicht der Salpetersäure eigenthümlich, sie kommt nicht durch Oxydation zu Stande, sondern ist Wirkung der Säure; denn man erhält sie gleichfalls mit anderen Säuren, mit Schwefel- oder Salzsäure; die Salzsäure wirkt in der Regel etwas schwächer, als die Salpetersäure. — die Schwefelsäure stärker, weil sich diese mit dem Harn erhitzt. Diese Reaction wird durch Zersetzung eines Chromogens (Indican?) bewirkt, das demnach in den genannten blassen Harnen in grösserer Menge enthalten sein muss, als in normalen. Es ist also bei Anstellung der gewöhnlichen Gallenfarbstoffreaction auf das Auftreten der violetten, rothen und gelben Streifen nur ein sehr geringer Werth zu legen, man darf nur dann die Gegenwart von Gallenfarbstoff annehmen, wenn das Grün deutlich hervortritt.*) Aber gerade dieses erscheint meist nur als schmaler Saum von wenig Beständigkeit.

Es ist Huppert gelungen, ein Verfahren ausfindig zu machen, durch welches man schnell und völlig sicher selbst Spuren von Gallenpigment entdecken kann. Dasselbe gründet sich auf die Eigenschaft der Gallenpigmente, mit Kalk in Wasser völlig unlösliche Verbindungen einzugehen. Versetzt man eine Lösung von Bilirubin, Bilifuscin oder Biliprasin, nach Städeler den drei wichtigsten natürlichen Gallenfarbstoffen, mit Kalkhydrat, so fällt langsam ein lockerer Niederschlag und die überstehende Flüssigkeit ist vollkommen farblos. Die Gegenwart anderer Salze hindert die Bildung des Niederschlags nicht. Lässt man diesen Niederschlag stehen, so werden die gelben oder bräunlichen Niederschläge des Bilirubins und Bilifuscins in nicht sehr langer Zeit grün. Huppert verfährt nun so, dass er den Harn, in welchem das Gallenpigment gesucht werden soll, mit Kalkmilch alkalisch macht, den meist stark gelben Niederschlag sogleich auf einem Faltenfilter sammelt, die Flüssigkeit möglichst vollständig ablaufen lässt und nun eine Portion dieses Niederschlags in einem Reagensglas mit etwas concentrirter Schwefelsäure gelinde erhitzt, jedoch nicht bis zum Sieden. Erwärmen muss man, um das in ikterischen Harnen selten fehlende gelbe Pigment in grünes überzuführen. Man darf aber das Erhitzen auch nicht zu lange fortsetzen, weil sonst die Farbstoffe zerstört werden.

*) Vergl. meine Harnanalyse 5. Aufl, p. 74. Nb.

Sind Pigmente in einigermaassen erheblicher Menge vorhanden, so nimmt die Flüssigkeit bald eine schmutzig grüne Färbung an und es sammelt sich auf ihr ein dunkelgrüner Schaum. Ueber den Eintritt dieser Färbung darf man das Erwärmen nicht fortsetzen. Ist nur sehr wenig Farbstoff zugegen, so macht sich die grünliche Färbung nicht geltend, und man kann daher leicht diesen Punkt überschreiten und den Farbstoff zerstören; hat man aber die Probe einigemale mit pigmentreichem Harn angestellt, so lernt man leicht, wie weit man bei pigmentarmem das Erhitzen treiben darf. Auf alle Fälle thut man hier aber besser, die Wärme lieber zu kurz als zu lange einwirken zu lassen. Setzt man nun zu der Flüssigkeit Alkohol, so nimmt dieser sogleich eine prachtvoll dunkelgrüne Färbung an, das stark färbende grüne Pigment löst sich in demselben. Das Färbungsvermögen des grünen Pigments ist so gross, dass selbst Spuren desselben erheblichen Mengen Alkohol noch eine deutlich grüne Färbung ertheilen. Am besten verfährt man beim Zusatz des Alkohols so, dass man die Flüssigkeiten nicht schüttelt; der Alkohol trübt sich sonst und man muss oft lange warten, bis sich die suspendirte Substanz wieder abgesetzt hat. Hat man zu kurze Zeit erhitzt, so färbt sich der Alkohol entweder wenig, oder gar nicht; in diesem Fall braucht man die Flüssigkeiten nur einige Stunden oder einen Tag stehen zu lassen, in welcher Zeit sich die Ueberführung des Farbstoffs in grünen und die Lösung desselben vollzieht.

Nachträgliches Erhitzen der schon mit Alkohol versetzten Flüssigkeit bewirkt die Färbung nicht. — Statt der Schwefelsäure kann man sich auch der Salzsäure bedienen, doch hat die Schwefelsäure den Vorzug, dass ihre Salze in Alkohol unlöslich sind. Ist der Kalkniederschlag trocken geworden, so kann sich ein grosser Theil des Pigments, oder auch alles, zersetzt haben; will man mit solchem die Reaction anstellen, so thut man gut, ihn vorher mit möglichst wenig Wasser zu verreiben.

Ausser dem grünen Pigment hat Huppert auch manchmal ein blaues wahrgenommen. Auch war der Kalkniederschlag nicht immer gelb, sondern in seltenen Fällen auch schön rosenroth.

Das Filtrat des mit Kalkmilch gefällten ikterischen Harns besitzt meist nicht die helle Farbe ebenso behandelten normalen Harns, sondern ist oft dunkler gefärbt, ohne dass es mit Salpetersäure eine Farbenveränderung zeigt. Es müssen also im ikterischen Harn ausser den Gallenpigmenten noch andere Farbstoffe vorkommen.

Aus normalem Harn und nicht ikterischen pathologischen Harnen

lässt sich nach diesem Verfahren kein Gallenfarbstoff gewinnen; über das Vorkommen von Gallenpigment im Harn bei sogenanntem hämatogenen Ikterus fehlen Huppert zur Zeit noch die zu einem allgemeinen Resultat nöthigen Erfahrungen.

Der Verf. erwähnt noch, dass die hier beschriebene Methode, welche auf der Fällbarkeit der Gallenpigmente durch Kalk beruht, nicht durchaus neu ist, sondern dass sich schon Berzelius, Scherer u. A. eines ähnlichen Verfahrens zur Abscheidung des Gallenfarbstoffs bedient haben. Neu ist die Ueberführung des gefällten Pigments in grünes (Bilifuscin und Biliprasin) und das Aufnehmen desselben in Alkohol.

Eine Fehlerquelle bei der Pettenkofer'schen Reaction auf Gallensäuren. H. Huppert *) macht darauf aufmerksam, dass bei Anstellung der Pettenkofer'schen Reaction in der Neukomm'schen Modification, so zuverlässig sie auch sonst ist, die Färbung bei Gegenwart von Gallensäure ausbleiben kann, wenn oxydirende Substanzen zugegen sind. Am Nachtheiligsten sind in dieser Hinsicht salpetersaure und chlorsaure Salze, weniger jodsaure Salze und Jod. Setzt man zu dem Gemisch von wenig gallensaurem Salz, Zucker und Schwefelsäure eine Spur salpetersaures Salz, so färbt sich die Flüssigkeit bloss gelb, ohne die geringste blaurothe Färbung zu zeigen. Die Reaction tritt indess noch ein, wenn auch nicht so intensiv, wenn viel Gallensäuren vorhanden sind. Dieser Umstand ist von Bedeutung, wenn man aus der Flüssigkeit. welche man untersucht, die Fettsäuren mit salpetersaurem Baryt ausfällt; verfährt man zur Aufsuchung der Gallensäure nach der von Huppert**) beschriebenen Methode, so muss man die Fettsäuren entfernen, ehe man mit Bleiessig fällt und den Bleiniederschlag gut auswaschen, oder will man die Entfettung erst nach dem Ausfällen der Gallensäure vornehmen, so darf man sich wenigstens dazu nicht des salpetersauren Baryts bedienen, sondern muss dazu ein andres Barytsalz mit nicht oxydirender Säure wählen.

Alloxan im Harn des Menschen. G. Lang***) beobachtete in dem von Eiweiss, Cylindern, Blut, Eiter, Gallenstoffen und Zucker freien Harn eines Herzkranken, welcher schnell in die alkalische Gäh-

*) Archiv der Heilkunde Bd. 8, p. 354.
**) Diese Zeitschr. Bd. 3, p. 237.
***) Centralbl. f. medic. Wissenschaften 1867, p. 83.

rung überging, die Bildung eines reichlichen purpurrothen Sediments. Nach einigen Stunden schon war der Urin schwach alkalisch, ein Sediment aus Harnsäure und harnsaurem Ammon hatte sich abgesetzt und die Farbe des Harns war in's Purpurrothe übergegangen. Alkalien verstärkten diese Färbung sehr. Mit Kalkmilch, Barytwasser, Bleiessig liess sich der färbende Stoff ausfällen, aus den Niederschlägen löste ihn Essigsäure farblos und aus dieser Lösung wurde er durch Alkalien wieder roth gefällt. Verf. versetzte daher den Harn mit Kalkmilch, löste den ausgewaschenen Niederschlag in verdünnter Essigsäure, entfernte den Kalk durch Oxalsäure und versetzte das farblose Filtrat mit Kalilauge. Es entstand die rothe Färbung und nach einiger Zeit ein voluminöser purpurvioletter Niederschlag. In Wasser vertheilt, verlor derselbe beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff seine rothe Farbe und es entstand ein krystallinischer farbloser Niederschlag. Ein anderer Theil mit concentrirter Salzsäure erwärmt, wobei eine gelbe Lösung entstand, gab beim Abkühlen gelbe glänzende Krystalle (Murexan). Ein dritter Theil gab, in kochendem Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt, ähnliche Krystalle. — Verf. schliesst aus diesen Versuchen, dass der purpurviolette Niederschlag aus dem sog. purpursauren Kali, die im ammoniakalichen Harn entstandene rothe Färbung aus purpursaurem Ammon (Murexid) bestand. In der That gab ein Theil des Harns, auf ein Drittel eingedampft, mit Ammon die prachtvollste Murexidfärbung. Verf. vermuthet in diesem Harn die Gegenwart des Alloxans, dessen Vorkommen bekanntlich bereits einmal von Liebig *) in den Faeces beobachtet wurde. Leider hat Verf. die äusserst empfindliche Reaction auf Alloxan mit Blausäure und Ammon, Bildung von Oxaluramid, nicht angestellt.

Ueber die saure Reaction des Harns. H. Huppert **) versucht die immer noch offene Frage, ob in einem sauer reagirenden Harn neben den sauren Salzen auch freie Säure vorhanden sein kann, zu beantworten. Gegen eine solche Annahme könnte man geltend machen, dass Harn mit freier Säure die Harnsäure nicht gelöst enthalten könne; allein dieser Einwand ist unzulänglich, denn es ist bekannt, dass selbst mit überschüssiger Säure versetzter Harn die Harnsäure nicht sofort und niemals vollständig abscheidet. Es wäre daher möglich, dass ne-

*) Diese Zeitschr. Bd. 1, p. 255.

**) Archiv der Heilkunde Bd. 8, p. 354.

ben geringen Mengen freier Säure, um die es sich hier nur handeln kann, gelöste Harnsäure vorhanden sein könnte. Es lässt sich jedoch leicht zeigen, dass diess in der Regel nicht der Fall ist, dass vielmehr der saure Harn meist keine freie Säure, sondern nur saure Salze enthält. Ein äusserst feines Reagens auf freie Säure sind die unterschwefligsauren Salze; eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron wird von einer Spur freier Säure sofort durch den sich abscheidenden Schwefel milchig getrübt. Setzt man zu der Lösung dieses Salzes dagegen entschieden sauer reagirenden, frischen Harn, selbst in grossen Mengen, so tritt niemals sofort eine Trübung ein, und es ist demnach hieraus zu schliessen, dass der Harn keine freie Säure enthält. In seltenen Fällen stellt sich jedoch beim Stehen des Gemisches nach einigen, manchmal erst nach 24 Stunden oder später eine ganz schwache Trübung ein. Diese Erscheinung findet in dem Verhalten der Säuren zu dem Harnstoff seine Erklärung; versetzt man nämlich eine Harnstofflösung mit verhältnissmässig sehr wenig Phosphorsäure, und fügt dann unterschwefligsaures Natron zu, so bleibt das Gemisch allerdings eine Zeit lang klar, es tritt aber doch eine Trübung ein, die nach und nach immer stärker wird; je mehr Phosphorsäure die Lösung enthält, um so schneller tritt die Trübung ein, und zwar auch dann, wenn die Phosphoräure bei Weitem nicht ausreicht, den Harnstoff zu sättigen. Der Harnstoff, welcher sich gegen die Säuren wie ein Ammoniak verhält und auch mit Phosphorsäure eine schön krystallisirende Verbindung eingeht (Lehmann)*), ist also nicht im Stande, die zersetzende Wirkung der Säuren auf das unterschwefligsaure Salz aufzuheben, sondern verzögert sie nur.

Es ist daher anzunehmen, dass diejenigen Harne, welche sich auf Zusatz von unterschwefligsaurem Natron sofort trüben würden, freie Säure enthalten, freie Säure in dem Sinne, dass sämmtliche Basen des Harns, Harnstoff u. s. w. mit eingerechnet, nicht hinreichen, um mit den Säuren wenigstens saure Salze zu bilden; Harne dagegen, welche allmählich Schwefel aus dem unterschwefligsauren Salz abscheiden, würden neben den gewöhnlichen sauren Salzen noch Säure enthalten, welche an Harnstoff gebunden ist; endlich würden sauer reagirende Harne, welche das Salz unzersetzt lassen, nur die gewöhnlichen sauren Salze enthalten. Viele Harne der letzteren Classe, welche das unterschwefligsaure Natron nicht verändern, können mit noch ziemlichen Mengen

*) Chem. Centralbl. 1866. p. 1119.

verdünnter Säure versetzt werden, ehe die Ausscheidung von Schwefel beginnt, und man könnte daraus folgern, dass nicht bloss in den Harnen mit amphoterer Reaction neben sauren phosphorsauren Salzen auch neutrale enthalten seien, sondern auch in denen, welche nur saure, nicht zugleich alkalische Reaction zeigen. Wenn man es nun für wichtig gehalten hat, den Gehalt des Harns an sogenannter freier Säure zu bestimmen, so dürfte andrerseits die Ermittlung der Säuremenge, welche nöthig ist, alle Salze in saure überzuführen, ein gleiches Interesse darbieten. Das verschiedene Verhalten des unterschwefligsauren Salzes gegen freie Säuren und saure Salze würde das Mittel dazu abgeben. Freilich würden sich solchen Bestimmungen durch die Gegenwart des Harnstoffs besondere Schwierigkeiten entgegenstellen.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

Zur Ausmittelung des Phosphors für forensische Zwecke. Barret machte vor einiger Zeit darauf aufmerksam, dass Schwefel theils als solcher, theils in verschiedenen Verbindungen der Wasserstoffflamme eine eigenthümlich blaue Färbung ertheilt und empfahl diese als ein empfindliches und charakteristisches Reagens auf Schwefel und Schwefelverbindungen. Robert Otto*) hatte nun schon früher die Beobachtung gemacht, dass die vortreffliche Dusart-Blondlot'sche Phosphorreaction unter Umständen bei verhältnissmässig grossem Phosphorgehalte zeitweise verschwand oder ganz ausblieb, weil sie durch eine stark blaue Färbung verdeckt wurde. Otto hat sich jetzt nach Barrets Publication durch besondere Versuche überzeugt, dass in der Wasserstoffflamme vorhandene Schwefelverbindungen an der Störung der Reaction Schuld waren, so dass es bei Anstellung der Dusart'schen Reaction durchaus nothwendig ist die Möglichkeit des gleichzeitigen Auftretens der Schwefelreaction auszuschliessen. Da der Eintritt derselben vorzugsweise durch den Gehalt des Wasserstoffgases an Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure bedingt ist, so genügt es, das Gas zur Reinigung durch eine U-förmige Röhre, die mit concentrirter Kalilauge getränkte Bimssteinstückchen enthält, streichen zu lassen. Diese

*) Zeitschrift f. Chemie Bd. 9, p. 733.

Beobachtungen Otto's sind jedoch nicht neu, schon Dusart und Blondlot *) sprechen mit Bestimmtheit die störende Wirkung des etwa vorhandenen Schwefelwasserstoffs aus und auch Fresenius und ich **) haben in unserer Arbeit „über die Ausmittelung des Phosphors in gerichtlichen Fällen" auf die von Dusart beobachtete Störung der Reaction durch Schwefelwasserstoff aufmerksam gemacht. Das U-förmige, mit Kalilauge getränkte Bimssteinstückchen enthaltende Rohr wurde daher sowohl von Blondlot wie von uns empfohlen. — Otto bestätigt ferner die von Blondlot, Fresenius und mir beobachtete Thatsache, dass das Zink des Handels häufig Spuren von Phosphor enthält und daher eine grünbrennende Wasserstoffflamme gibt. Ja selbst durch nochmalige Destillation eines solchen Zinks wollte es Otto nicht gelingen ein ganz phosphorfreies Präparat zu erzielen. Ebenso theilt Otto die von mir ***) ausgesprochene Ansicht, dass die von William Herapath †) angegebene Reduction der Phosphorsäure beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure wahrscheinlich auf einem Irrthume beruht und in der Anwendung von phosphorhaltigem Zink ihren Grund hat. ††)

Ueber die giftige Wirkung und den Nachweis einiger Cadmiumverbindungen. W. Marmé †††) hat sich durch directe Versuche von der giftigen Wirkung vieler Cadmiumverbindungen überzeugt. Experimentell geprüft wurden: Cadmiumoxyd, Cadmiumoxydhydrat, Chlorcadmium, Kaliumcadmiumchlorid, Ammoniumcadmiumchlorid, Natrium- und Baryumcadmiumchlorid, die sämmtlichen entsprechenden Brom- und Jodverbindungen, schwefelsaures, salpetersaures, kohlensaures, essigsaures, weinsaures und milchsaures Cadmiumoxyd. Das resorbirte Cadmium lässt sich in den verschiedensten Geweben nachweisen: im Blute, in der Leber, den Nieren, dem Herzen und Hirn. — Die Elimination des Cadmiums beginnt schon bald nach der Einverleibung und erfolgt mit Unterbrechungen hauptsächlich, wenn nicht ausschliesslich, durch die Nieren. Der Nachweis in den Secreten, Or-

*) Diese Zeitschrift Bd. 1, p. 130.

**) Ebendaselbst p. 343.

***) Ebendaselbst Bd. 5, p. 474.

†) Ebendaselbst p. 473.

††) Diese Vermuthung hat sich vollkommen bestätigt; vergl. p. 203 dieses Jahrgangs. R. F.

†††) Vom Verfasser mitgetheilt.

ganen, dem Mageninhalt und Erbrochenen gelingt nach verschiedenen Methoden meistens leicht.

Im Harn bei nicht allzu spärlichem Gehalt sehr leicht nach der Methode von Reinsch. Der blaugraue Beschlag in conc. Salpetersäure gelöst, mit HS ausgefällt, durch Cyankalium von mitgefälltem Kupfer befreit, gibt sich durch seine Farbe, sein Verhalten gegen verdünnte Säuren und Alkalien sicher zu erkennen.

Minimale Mengen Cadmium lassen sich in dem mit Salzsäure und chlorsaurem Kali entfärbten Harn durch Elektrolyse constatiren. In gleicher Weise gelingt der Nachweis im Blute und den genannten Geweben. Verf. benutzte zur Elektrolyse eine Säule aus vier Grove'schen Elementen, deren negative Elektrode mit einer Platinschale verbunden war und deren positives Polende, ein Platinblech, in die Schale eintauchte. Letztere fasste das durch Behandeln des Untersuchungsobjectes mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erhaltene schwach gelblich gefärbte saure Filtrat. Bei etwas reichlicherem Gehalt an Cadmium scheidet sich dasselbe im Laufe von 10 — 18 Stunden grösstentheils, wie früher schon Wöhler*) nachgewiesen hat, pulverig, theils aber auch krystallinisch aus.

Statt dieser Methoden kann man auch den Harn unter Zusatz von Salzsäure und chlorsaurem Kali zur Trockne bringen, den von freier Salzsäure befreiten Rückstand mit kleinen Glasperlen verreiben und mit heissem Alkohol erschöpfen. Aus dem Filtrat gewinnt man nach vorsichtigem Verjagen des Alkohols das Chlorcadmium.

Aus Magen- und Darminhalt, aus Erbrochenem lässt sich das Gift sehr gut mit Hülfe von Graham's Dialysator trennen. Drei-, höchstens viermalige Erneuerung des äusseren Wassers entzog dem schwach mit Salzsäure angesäuerten und nöthigenfalls mit Wasser angerührten Untersuchungsobject das Metall vollständig, welches dann in der stark concentrirten, kaum gelblich gefärbten Flüssigkeit entweder durch kohlensaures Ammoniak oder durch Schwefelwasserstoff gefällt wurde.

Zur quantitativen Bestimmung hat der Verf. das (an der Gefässwand und noch inniger am Filter haftende) Schwefelcadmium noch feucht in concentrirter Salzsäure gelöst, durch kohlensaures Alkali ausgefällt und nach dem Trocknen und Glühen als Cadmiumoxyd gewogen. Es dürfte sich übrigens auch die Reduction durch Elektrolyse zur quantitativen Bestimmung eignen, worüber noch weitere Untersuchungen volle Gewissheit geben sollen.

*) Liebig's und Kopp's Jahresber., 1853, p. 334.

Ueber die Abscheidung der Alkaloïde bei forensisch-chemischen Untersuchungen, insbesondere über die Ermittelung des Strychnins. Dragendorff*) bespricht zunächst einen Handgriff, der die Methode von Erdmann und Uslar, oder ihre Modificationen, bedeutend vereinfacht und gestattet, das Alkaloïd in sehr reinem Zustande zu gewinnen. Hat man nämlich in bekannter Weise die zu untersuchende Substanz mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt, so soll nach der von genannten Autoren und auch nach der von Dragendorff**) für das Strychnin gegebenen Anleitung die colirte wässerige Flüssigkeit mit Ammon neutralisirt, das Alkaloïd aber in Benzin (Amylalkohol, v. U. u E.) aufgenommen werden. In den meisten Fällen gehen hierbei sehr bedeutende Mengen von fremden Stoffen in das Benzin etc. mit über, die später wieder dadurch fortgeschafft werden, dass man die Alkaloïde aufs Neue aus dem Benzin etc. in saures Wasser wandern lässt. Der Uebergang jener fremden Stoffe ist von vornherein fast vollständig dadurch zu vermeiden, dass man die ersten sauren wässerigen Auszüge, bevor sie neutralisirt werden, ein- oder mehreremale mit derjenigen Flüssigkeit (Benzin, Amylalkohol) schüttelt, in die man später das Alkaloïd überführen will. Da die saure Lösung an diese Flüssigkeiten kein Alkaloïd, wohl aber den bei weitem grössten Theil der begleitenden fremden Stoffe abgibt, so hat man jene nach ein- bis zweimaliger Behandlung soweit gereinigt, dass man, nach dem Neutralisiren mit Ammon und darauffolgendem Schütteln mit neuem Benzin oder Amylalkohol, eine Lösung des Alkaloïds bekommt, die fast oder vollkommen farblos ist. Man kann mit dieser weiter verfahren, wie die citirten Methoden vorschreiben, indessen ist in vielen Fällen eine weitere Reinigung ganz überflüssig. Als Dragendorff von einem künstlichen Speisebrei aus Fleisch, Schwarzbrod, Kartoffeln und dergl., der in 360 CC. 5 Grm. Nuces vomicae raspatae enthielt, etwa 60 Grm. in angegebener Weise verarbeitete, war das erste Benzinextract, welches aus der ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit gewonnen war, völlig farblos. Es hinterliess beim Verdunsten einen fast vollkommen farblosen Rückstand, der sich mit concentrirter Schwefelsäure nur blassgelblich färbte. Der Abdampfungs-Rückstand von $^1/_{12}$ des ganzen erhaltenen Benzinextractes war hinreichend, mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali die dem Strychnin zukommende Reaction auf das

*) Pharm. Zeitschrift f. Russland 1866, Heft 2.

**) Diese Zeitschrift Bd 5, p. 221.

Deutlichste zu zeigen. Eine gleiche Portion verdunstet, genügte, um die Reaction des Brucins mittelst Schwefelsäure und Salpetersäure, sowie durch spätere Behandlung mit Zinnchlorür eintreten zu sehen. Rechnet man für die Nuces vomicae den Gehalt derselben an Strychnin = 1,67 Proc., so wäre hier etwa 0,0015 Grm. der Alkaloïde vorhanden gewesen, deren Reaction also nicht durch die beigemengten Verunreinigungen verdeckt werden konnte.

Dragendorff prüfte darauf das von Janssens*) angegebene Verfahren zur Abscheidung des Strychnins aus dem Mageninhalte etc. Nach des Verfassers Resultaten hat man bei dieser Methode für die vollständige Ausscheidung des Strychnins keinen genügenden Anhaltepunkt, und ausserdem erfordert dieselbe jedenfalls einen grösseren Zeitaufwand, als das Verfahren von Dragendorff, ohne dass bei jener ein quantitativ oder qualitativ mehr befriedigendes Resultat erzielt würde. Dagegen hat des Verf. Methode, wie unten weiter gezeigt wird, den Vorzug, dass nach ihr eine ganze Reihe anderer Alkaloïde gewonnen werden können, sowie, dass man eine ganze Reihe anderer, theils alkaloïdischer, theils nicht alkaloïdischer Stoffe, wenn sie nicht in gleicher Weise wie das Strychnin abgeschieden werden, in den nebenbei erzielten Flüssigkeiten (dem Benzinauszug, der sauren wässerigen Lösung, ferner der im sauren und dann im alkalischen Zustande mit Benzin erschöpften wässerigen Solution) in geeigneter Weise nachweisen kann. Eine quantitative Bestimmung, wie Janssens sie empfiehlt, durch Wägen des durch Kochen abgeschiedenen Niederschlags fiel in Dragendorff's Bestimmungen schon deshalb nicht genau aus, weil das nach diesem Verfahren erhaltene Strychnin mit mehr als der doppelten Menge fremder Stoffe verunreinigt war.

Sollte man sich, dort wo man mit Sicherheit erwarten kann, Strychnin zu finden, der Methode von Janssens bedienen, so räth Dragendorff an, das Filtrat von dem durch Aufkochen gewonnenen Strychninniederschlag der Sicherheit halber noch durch Schütteln mit Benzin auf Strychnin zu prüfen und diess nur dann zu unterlassen, wenn es nicht bitter schmeckt. Die Erschöpfung einer wässrigen Mischung des Strychnins mittelst Benzins kann in der That so weit gebracht werden, dass kein bitterer Geschmack, wenn er nicht von sonstigen bitter schmeckenden Stoffen herrührt, bleibt. Einzelnen könnte an Dragendorff's Methode missfallen, dass hie und da trotz der Be-

*) Diese Zeitschrift Bd. 4, p. 47.

handlung mit Alkohol das mit der wässerigen Flüssigkeit geschüttelte Benzin gelatinös wird und sich schwer absetzt. Man kann sich in diesem Falle aber leicht dadurch helfen, dass man das Gemisch eine Zeit lang einer Temperatur von + 50° bis 60° C. aussetzt, was auch aus andern Gründen sehr empfehlenswerth ist (man kann sogar bis nahe zum Siedepunkte des Benzins — 80° C. — vorgehen). Sollte auch dann noch keine Klärung erfolgen, so bewirken einige Tropfen zugesetzten Alkohols dieselbe oft in überraschender Weise. Ein zweiter Einwurf, den man dem Verf. machen könnte, ist der, dass die vollständige Trennung beider Flüssigkeiten, des Benzins und der wässerigen Solution, einige Schwierigkeiten macht. Dieser Einwurf trifft aber nicht allein seine, sondern alle auf das Stas'sche Princip basirten Methoden. Jedenfalls ist es, wenn man einige Uebung hat, möglich, mit Hülfe eines guten Scheidetrichters, wo man mit grossen Mengen Flüssigkeit zu thun hat, und einer Bürette, wo in kleinen Quantitäten die Trennung ausgeführt werden soll, bis auf einen Tropfen beide von einander zu sondern. Will man aus Benzin die letzten Quantitäten Wasser, die etwa in feinen Partikelchen in ihm suspendirt sind, fortschaffen, so filtrirt man durch ein nicht genässtes Filter.

Dragendorff hat seine Methode auch mit Veratrin, Atropin, Aconitin, Chinin, Cinchonin, Codeïn, Narcotin, Thebaïn, Papaverin, Coniin und Nicotin geprüft. Für die meisten der genannten Körper kann der Verfasser die Methode ohne jede Clausel empfehlen. Für Atropin und namentlich für Cinchonin ist die einzige Bedingung, dass man die Extraction des Alkaloïdes aus der alkalisch gemachten wässerigen Flüssigkeit bei 50—60° C. vornehmen muss, da beide nur in heissem Benzin genügend löslich sind. Bei Coniin und Nicotin würde Verf. vorziehen, anstatt das zweite Mal mit Benzin aufzunehmen, letztere Flüssigkeit durch Aether zu ersetzen, weil beim Verdunsten der Aetherlösung weniger von den Alkaloïden verloren geht. Nicht abgeschieden werden mit Hülfe der vorliegenden Methode, soweit bis jetzt die Versuche reichen, Caffeïn, Theobromin, Colchicin, Piperin und Cubebin, Curarin, Narceïn, Berberin, Morphin und Solanin.

Der Grund, weshalb diess nicht geschieht, ist ein verschiedenartiger. Caffeïn, Colchicin, Piperin (und Cubebin) gehen schon aus der sauren wässerigen Lösung in Benzin über und zwar, falls man dafür sorgt, dass nicht allzuviel freie Säure vorhanden, bei drei- bis viermaliger Extraction vollständig. Beim Verdunsten des Benzins namentlich der zweiten und dritten Extraction wird der fragliche Stoff so rein zurückbleiben, dass man direct die

nöthigen Identitätsreactionen anstellen kann. Caffeïn scheidet sich aus Benzin schön haarförmig krystallisirt ab.

Theobromin ist in Benzin fast ganz unlöslich, wird aber der nicht zu stark sauren wässerigen Flüssigkeit durch Amylalkohol wie das Caffeïn vollständig entzogen (d. h. wenn die Extraction 3 — 4 Mal mit neuen Mengen des letzteren wiederholt wird). Auch das Theobromin wird beim Verdunsten seiner Amylalkohollösung krystallinisch abgeschieden. Wenn es wie das Caffeïn bei Einwirkung von Chlorwasser in einen Körper übergeht, der beim Verdunsten der Flüssigkeit mit rothbrauner Farbe zurückbleibt (Amalinsäure), und mit Ammoniak schön violettroth wird, so kommt die Möglichkeit einer Unterscheidung beider mittelst Benzins, auf die noch nicht aufmerksam gemacht worden, recht erwünscht.

Curarin, Narceïn und Berberin gehen alle drei weder aus der sauren noch aus der alkalischen wässerigen Lösung in Benzin über.

Morphin und Solanin*) sind in Benzin fast unlöslich, selbst dann wenn man die saure wässerige Lösung mit Benzin mischt und erst darauf Ammoniak zufügt. In letzterem Falle kann wohl nicht daran gedacht werden, dass ein Unterschied zwischen frisch abgeschiedenen amorphen und bereits krystallinisch gewordenen Alkaloïden obwalte. Amylalkohol nimmt unter den beschriebenen Umständen das Morphin leicht auf.

Wenn Frederking für das abgeschiedene krystallisirte Morphin Unlöslichkeit in Amylalkohol behauptet hat, so zeigt sich hier doch derselbe Unterschied zwischen der Löslichkeit des abgeschiedenen und des sich abscheidenden, zwischen krystallisirtem und amorphem Morphin, wie solcher bereits früher dem Aether gegenüber beobachtet worden ist.

Ueber die Abscheidung des Atropins (Daturins), Hyoscyamins und Aconitins in gerichtlichen Fällen. Dragendorff und Kopp**) prüften zur Abscheidung genannter Alkaloïde zunächst das Verfahren von v. Uslar und Erdmann und erhielten auch qualitativ befriedigende, quantitativ dagegen unbrauchbare Resultate. Die Fehlerquelle

*) Auch dieses geht in heissen Amylalkohol über, lässt aber beim Erkalten, selbst in sehr geringer Menge angewendet, die ganze Flüssigkeit gelatiniren, so dass man das Gefäss mit derselben umkehren kann. Aus sehr verdünnten Lösungen scheidet es sich krystallinisch ab.

**) Pharm. Zeitschrift f. Russland 1866, Heft 2 und 3.

ist eine zweifache, einmal verflüchtigt sich bei der Destillation einer Lösung von Atropin in Amylalkohol stets ein Theil des Alkaloïds und zweitens verträgt Atropin überhaupt eine so hohe Temperatur (132°) nicht, ohne theilweise zersetzt zu werden.

Es gab diess die Veranlassung, zu versuchen, den Amylalkohol durch eine andere ähnlich wirkende Flüssigkeit zu ersetzen. Benzin, welches Dragendorff für die Abscheidung des Strychnins und Brucins sehr geeignet fand, wurde zunächst ins Auge gefasst. Löst man in Benzin Atropin (0,1 Grm. in etwa 2 CC.), so wird zunächst eine recht bedeutende Menge des Alkaloïdes aufgenommen. Nach Verlauf von 20 Stunden indessen sieht man oft den grösseren Theil desselben wieder auskrystallisirt und zwar in langen farblosen verfilzten Nadeln *), die an den Wandungen des Glases abgeschieden werden. Erhitzt werden schon nach Verlauf einer ½ Stunde und unter 100° C. die aus der Flüssigkeit gewonnenen feuchten Krystalle, nachdem sie vorübergehend geschmolzen, wieder in die Krystalle des gewöhnlichen Atropins umgewandelt. Es erscheint nicht ganz unwahrscheinlich, dass hier eine krystallinische Verbindung mit dem Benzin vorliege, die schon unter 100° C. wieder zersetzt werde. Filtrirt man die Flüssigkeit von den oben erwähnten Krystallnadeln ab und verdunstet dieselbe, so bleibt nur ein kleiner Antheil als Rückstand, aus dem sich eine Löslichkeit des Atropins 1 : 42,7 berechnet. Alkohol löst Atropin allerdings, wie schon Geiger und Hesse bemerkten, fast in allen Verhältnissen, doch ist derselbe seiner Mischbarkeit mit Wasser wegen selbst nicht zu brauchen. Chloroform löst ebenfalls viel, nach Michael Pettenkofer **) löst sich 1 Theil in 1,94 Theilen; seines hohen Preises halber schien es wünschenswerth, erst dann mit dieser Flüssigkeit Versuche anzustellen, wenn andere billigere Lösungsmittel sich als unbrauchbar erwiesen. Wenn nun auch ein Theil Atropin nach directen Versuchen allerdings erst in 27,6 Theilen käuflichem Aether von gewöhnlicher Temperatur löslich ist, so empfiehlt er sich doch in sofern, als bei der Destillation einer ätherischen Atropinlösung kein Alkaloïd in das Destillat übergeht. ***) Besondere Versuche bewiesen ferner, dass eine wässerige alkalische Flüssigkeit, in der Atropin vorhanden, bei 3 bis 4 maliger andauernder Behandlung mit Aether, alles Alkaloïd an diesen überlasse.

---

*) Auch Helwig ist diess aufgefallen „Das Mikroskop in der Toxikologie" 1865. Mainz, Zabern, p. 54.

**) Buchner's Repertorium VII, p. 244.

***) Auch für Alkohol gilt diess.

Das Erdmann-Uslar'sche Verfahren wurde darauf dahin abgeändert, dass allerdings das erste Mal das Alkaloïd in Amylalkohol übergeführt wurde, aus diesem wieder in saures Wasser und aus letzterem, nachdem es wieder alkalisch gemacht war, in Aether. Nur eine kleine Fehlerquelle bleibt hierbei. Im Wasser war etwas Amylalkohol gelöst, der beim Behandeln mit Aether mit dem Alkaloïde in diesen überging, so dass abermals zuletzt erhöhte Temperatur in Anspruch genommen werden musste. Auch dieser Uebelstand war dadurch zu beseitigen, dass man die saure wässerige Lösung vor der Neutralisation mit Aether schüttelte. Keine Spur des Alkaloïds geht nach directen Versuchen aus saurer Lösung in den Aether über, wohl aber wird durch 1 bis 2 malige Behandlung der sauren Lösung mit Aether der zurückgehaltene Amylalkohol vollständig entfernt. Die Abscheidungsmethode, bei welcher die Verf. schliesslich stehen blieben, die sie auf Gemische, denen Atropin in Substanz, oder Kraut oder Wurzel der Belladonna, Kraut oder Wurzel des Strammoniums, auch Präparate aus letzterem zugesetzt waren, mit Erfolg anwandten, ist folgende:

Die zu untersuchenden Massen werden, wenn nöthig, mit Wasser verdünnt, mit diluirter Schwefelsäure (auf 200 CC. 10 CC.) in der Wärme mehrere Stunden hindurch bei etwa 50° C. digerirt, colirt, und der ausgedrückte Rückstand nochmals mit schwefelsäurehaltigem Wasser in derselben Weise behandelt. Die vereinigten wässerigen Flüssigkeiten werden zur Abscheidung eiweissartiger Stoffe mit dem gleichen Volum Alkohols versetzt, das Gemenge filtrirt und vom Filtrat der Alkohol abdestillirt. Sollte das Flüssigkeitsquantum zu gross sein, so kann dasselbe auf ein kleineres Volum eingedampft werden, nachdem die überschüssige Säure durch Zusatz einer Basis (Magnesia oder Ammoniak) beinahe abgestumpft worden ist. Alsdann wird die noch saure Flüssigkeit in der Wärme mit Amylalkohol geschüttelt, letzterer abgehoben und dasselbe mit frischem Amylalkohol wiederholt, so lange dieser noch gefärbt wird. Die so gereinigte wässerige Flüssigkeit wird darauf mit Magnesia usta oder Ammoniak versetzt, bis von letzteren ein geringer Ueberschuss vorhanden ist, und das Alkaloïd durch 2 — 3malige Extraction mit Amylalkohol unter Erwärmen in letzteren übergeführt. Die vereinigten Amylalkoholmengen werden durch Schütteln mit destillirtem Wasser gewaschen, so lange sie dieses noch verunreinigen. Alsdann wird durch Schütteln mit der gleichen Quantität schwefelsäurehaltigen Wassers unter Erwärmen das Alkaloïd in letzteres übergeführt, seine Lösung durch Abheben entfernt und mit neuem saurem Wasser die Extraction wiederholt. Das Schüt-

teln mit saurem Wasser muss lange andauernd und oft wiederholt vorgenommen werden, um den vollständigen Uebergang zu ermöglichen. Die vereinigten sauren wässerigen Flüssigkeitsmengen werden darauf mit Aether geschüttelt, um den in Wasser gelösten Amylalkohol und etwa noch vorhandene Verunreinigungen zu entfernen, der Aether abgehoben und nach der Neutralisation des sauren Wassers mit Ammoniak das Alkaloïd in frischen Aether übergeführt. Es muss 3 bis 4mal neuer Aether angewandt werden. Die vereinigten Aethermengen werden alsdann 1 bis 2mal mit wenig destillirtem Wasser gewaschen, letzteres vom Aether getrennt und dieser verdunstet.

Der Rückstand, der auf diese Weise gewonnen wird, ist stets farblos, meist krystallinisch, enthält aber bisweilen noch sehr geringe Spuren von schwefelsaurem Ammoniak, welches dadurch leicht entfernt werden kann, dass man aus dem Rückstande das Atropin mit absolutem Alkohol auszieht, der das schwefelsaure Ammoniak ungelöst zurücklässt.

Der zur Trockne verdunstete alkoholische Auszug hinterlässt das Alkaloïd farblos, so dass mit diesem Reste die nöthigen Identitätsreactionen angestellt werden können. Als die Verf. 0,018 Grm. Atropin mit 100 CC. eines Speisegemisches nach der angegebenen Methode behandelten, gewannen sie 0,01655 Grm. desselben, d. h. 71 Proc. wieder. Zahlreiche Versuche an Thieren ergaben, dass nach Einführung des Atropins in ihren Körper, das Alkaloïd sowohl aus dem während des Lebens secernirten Harn, als aus dem nach dem Tode geprüften Magen und Darminhalt, aus den Faeces, dem Blute und einzelnen parenchymatösen Organen abgeschieden werden könne. Aus einem künstlichen Speisebrei konnten die Verf., nachdem er 2 1/2 Monate im warmen Zimmer gestanden und stark in Fäulniss übergegangen war, Atropin abscheiden.

Bei Untersuchung von Blut wurde es zweckmässig gefunden, dasselbe sogleich mit verdünnter Schwefelsäure (100 Blut 15 — 20 CC. verdünnte Säure) zu mengen, 24 Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen zu lassen, die weichen Coagula im Mörser zu verreiben, dann einige Stunden in der Wärme zu digeriren, zu coliren und dann weiter nach der obigen Methode zu verfahren. Milz, Leber, Muskeln wurden mit schwefelsäurehaltigem Wasser so lange digerirt, bis sie sich im Mörser vollständig in gleichmässigen Brei zerreiben liessen. Harn lieferte meist schon dann einen farblosen Rückstand, welcher die nöthigen Reactionen auf das Alkaloïd gestattete, wenn man ihn mit soviel verdünnter Schwefelsäure versetzte, dass stark saure

Reaction eingetreten, dann mit Amylalkohol 1 bis 2mal, dann ebenso mit Wasser 1 bis 2mal extrahirte, endlich die wässerige Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch machte und mit frischem Aether 2 bis 3mal auszog, den abgehobenen Aether aber, nachdem er mit destillirtem Wasser gewaschen worden, verdunstete.

Den bis dahin bekannt gewesenen Reactionen, aus denen auf die Gegenwart des Atropins geschlossen werden kann, haben die Verf. keine neue hinzufügen können, die Beachtung verdiente. Alle darauf gerichteten Versuche blieben völlig erfolglos. Auch von den bisher in der Literatur verzeichneten Erkennungsmitteln, die auf's Neue wieder geprüft wurden, haben die meisten für die Constatirung des Alkaloïdes wenig Werth, theils weil die betreffenden Reactionen auch bei anderen Alkaloïden unter gleichen Umständen ähnlich eintreten, theils weil sie nicht scharf genug sind oder zuviel Aufwand an Material erfordern. Zu ersteren gehören die Reactionen der Gerbsäure, Antimonphosphorsäure, Wolframphosphorsäure, Molybdänphosphorsäure (auch die von Trapp für diese beschriebene Reaction scheint nicht so scharf zu sein, um den Namen einer typischen zu verdienen), des Jodquecksilberkalium's, Jodwismuthkalium's, Platinchlorides und Goldchlorides, der Jodtinktur, des Quecksilberchlorides und der Pikrinsäure. Wenn Helwig dem mikroskopischen Verhalten des Atropins gegen letztere besonderes Gewicht beilegt *), so kann sich Dragendorff schon deshalb nicht ganz mit ihm einverstanden erklären, weil es ihm hier und bei einigen anderen Gelegenheiten unmöglich ist, aus der Beschreibung des Autors zu ersehen, welcher Theil der Reaction dem Alkaloïd eigenthümlich, welcher einem Ueberschusse der angewendeten Pikrinsäure zugeschrieben werden muss. Das von Hinterberger **) beschriebene Verhalten einer alkoholischen Atropinlösung gegen Cyangas fanden die Verf. allerdings vollkommen bestätigt, indessen ist zum Zustandekommen der Reaction erforderlich, dass man eine nicht zu verdünnte alkoholische Lösung zur Verfügung hat. Es hat nicht gelingen wollen, die Reaction für so kleine Mengen des Atropins, wie man sie bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen meist nur vor sich hat, nutzbar zu machen. Was nun endlich die von Gulielmo ***) beobachtete Geruchentwicklung, die man beim Erwärmen von Atropin

*) a. a. O. p. 60.
**) Wien. Akad. Ber. VII, p. 433.
***) Wittstein's Vierteljahresschrift B. XII, p. 219.

mit concentrirter Schwefelsäure beobachtet, anbetrifft, so gelingt es allerdings leicht, dieselbe herbeizuführen. Indessen hängt sie mit einer Zersetzung des Alkaloïdes zusammen, verlangt also einen gewissen Aufwand des bei solchen Untersuchungen so schätzbaren Materials, gestattet dabei aber nur vorübergehend einem oder wenigen Beobachtern die rein subjective Wahrnehmung, die in so ernsten Fällen nur höchst selten genügt, um ein endgültiges Urtheil zu fällen. Wie das Urtheil bei solchen Gelegenheiten, je nach der Subjectivität des Beobachters verschieden ausfällt, beweist schon der Umstand, dass Gulielmo den Geruch als dem der Orangenblüthen ähnlich beschreibt, während die Verf. und Andere ihn weit mehr demjenigen der Blüthe des Prunus Padus gleich fanden. (Kletzinsky bezeichnet ihn als Jasmingeruch. N.)

Es blieb nichts übrig als auf's Neue wieder zum physiologischen Experiment zu greifen, um mittelst dieses die Anwesenheit des Alkaloïdes darzuthun. Wie Pelican bewiesen, theilt nur das Hyoscyamin mit dem Atropin die Eigenschaft bei äusserlicher Application kleinster Mengen auf die Pupille eines Säugethieres, diese zu erweitern. Beim Hyoscyamin tritt diese Wirkung etwas langsamer ein, ist aber nachhaltiger als beim Atropin. Aconitin, von dem man ähnliche Wirkung so oft behauptet, besitzt dieselbe nicht. Die Verf. haben wenigstens mit Aconitin, welches sie nach der oben besprochenen Methode aus Herba Aconiti abgeschieden hatten, diese Thatsache vollkommen bestätigt gefunden. Eingehendere Versuche, welche man gegenwärtig in Dragendorff's Laboratorium zwecks Erforschung des Hyoscyamins anstellt, werden vielleicht sonstige Hülfsmittel liefern, Atropin von Hyoscyamin zu unterscheiden. Vorläufig bleibt uns, wenn wir ein Alkaloïd bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung aufgefunden, welches die Pupille dilatirt, die Frage offen, welches von beiden vorliege. Da beide starke Gifte, so macht diess nichts aus, solange man nur constatiren soll, dass eine Vergiftung vorliege. Zur Klärung der Umstände, unter denen die letztere stattgefunden, ist es allerdings von grösster Bedeutung, unzweifelhaft darthun zu können, ob eins oder das andere dazu angewendet worden sei.

Soll die Frage beurtheilt werden, in welcher Menge das Atropin in einem Untersuchungsobjecte noch vorhanden, so kann man diese entweder dadurch bestimmen, dass man das bei möglichster Umgehung aller Verlustquellen nach obiger Weise abgeschiedene Alkaloïd bei 95° C. trocknet und wägt, oder dass man das abgeschiedene Alkaloïd

wieder in verdünnter Schwefelsäure löst und in der Lösung mittelst Mayer'scher Jodquecksilberlösung*) titrirt.

Soll letzterer Weg gewählt werden, so sind einzelne Vorsichtsmaassregeln nicht ausser Acht zu lassen, falls man nicht zu ganz falschen Resultaten kommen will. Mayer gibt (l. c.) an, dass 1 CC. seiner Lösung 0,0145 Grm. Atropin anzeige. Leider hat er nicht mitgetheilt, ob er diese Zahl theoretisch berechnet oder durch Versuche ermittelt hat. Ist letzteres der Fall, so wäre es ferner nothwendig gewesen, anzugeben, bei welcher Concentration der Atropinlösung dieses Resultat erzielt worden ist. Wie die von uns angestellten Versuche ergeben haben, ist der Verbrauch an Quecksilberlösung, die zu vollständiger Fällung des Atropins nothwendig, je nach der Concentration der Flüssigkeit ein verschiedener.

Von einer Lösung von 1 Theil Atropin in 200 Thln.**) wurden 2 CC. abgemessen und mit dem durch gleiches Volum Wasser verdünnten Mayer'schen Reagens so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Es wurden in zwei Versuchen resp. 0,75—0,80 dieser verdünnten Lösung verbraucht, für 3 CC. resp. 1,05 und 1,00 für 1,5 CC. 0,53.

2	CC.	mit	2	CC.	Wasser	verdünnt	verlangten	0,90	CC.
2	»	»	2	»	»	»	»	0,93	»
2	»	»	3	»	»	»	»	0,95	»
2,5	»	»	5	»	»	»	»	1,15	»

Hieraus folgt, dass mit Zunahme der Verdünnung der Verbrauch an Reagens zunimmt.

Es ist ferner nicht ohne Einfluss auf die Menge der zur Fällung nothwendigen Quecksilberlösung, ob man dieselbe schnell oder langsam zutreten lässt. Lässt man schnell in die Atropinlösung kommen, so fällt der Atropinniederschlag amorph und nimmt erst nach 24 Stunden krystallinische Structur an. Lässt man langsam Tropfen für Tropfen in die Flüssigkeit gelangen, so fällt der Niederschlag sofort deutlich

---

*) Vergl. Pharm. Zeitschr. f. Russland, J. II, p. 502; diese Zeitschrift Bd. 2, p. 225.

**) Es wurden absichtlich so kleine Mengen gewählt, um der Wirklichkeit, wie sie bei einer Vergiftungsuntersuchung eintritt, nahe zu kommen. Die Verdünnung wurde deshalb so bedeutend gewählt, weil nur so das Ende der Fällung genau beobachtet werden kann. Aus letzterem Grunde wurde auch das Reagens selbst mit der gleichen Quantität Wasser verdünnt.

krystallinisch, die Flüssigkeit wird bald klar und man kann das Ende der Operation deutlich beobachten*).

Endlich haben die Verf. im Handel verschiedene Sorten Atropin vorgefunden, die von einander in ihrem Wirkungswerth gegen Mayer'sche Lösung abweichen. Dragendorff behält sich vor, diese Verhältnisse genau zu untersuchen, Nur soviel glaubt derselbe aus einer grösseren Versuchsreihe schliessen zu dürfen, dass für gleiche Verdünnung und bei langsamem Zusatze des Reagens die Resultate mit der Mayer'schen Flüssigkeit soweit übereinstimmend gefunden werden, dass die Differenzen in der Grenze der Beobachtungsfehler liegen. Ja, dass man unter Berücksichtigung der angegebenen Punkte sogar den Titrirversuch benutzen kann, um mit seiner Hülfe weitere Bestätigung darüber zu erlangen, dass ein aufgefundenes, die Pupille erweiterndes Alkaloïd wirklich Atropin sei oder nicht.

Denken wir uns, dass wir ein solches Alkaloïd abgeschieden haben, so würden wir durch die Wägung das absolute Quantum desselben erfahren können. Lösen wir dann später in schwefelsäurehaltigem Wasser (nur soviel verdünnte reine Schwefelsäure als gerade zur Lösung nothwendig) und verdünnen auf das 200fache des Gewichtes, welches der Alkaloïdrückstand gezeigt, so werden wir schon a priori berechnen können, wie viel Reagenslösung zu vollständiger Fällung angewendet werden muss, vorausgesetzt, dass das Alkaloïd wirklich Atropin sei. Die Ausführung des Versuches wird demnach, wenn wirklich nicht mehr oder weniger Reagens nothwendig sein sollte, unsere Vermuthung wesentlich bestärken. Ob nicht das Hyoscyamin gegen das Quecksilberreagens einen andern Wirkungswerth als Atropin besitzt, und ob nicht gerade auf dem angedeuteten Wege am Ersten ein Unterschied zwischen den beiden Alkaloïden möglich sein dürfte, darüber hofft Dragendorff bald nähere Mittheilungen machen zu können.

---

*) Durch eine Tüpfelprobe, wie Dragendorff sie für die quantitative Bestimmung des Brucins und Strychnins vorgeschlagen, lässt sich das Ende des Versuches nicht bestimmen, da, wenn man auf eine Glasplatte Atropinlösung bringt, ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit in diesem eine Trübung verursacht, selbst dann, wenn in ihr durch ferneren Zusatz von Quecksilberlösung noch ein Niederschlag erfolgt. Bekanntlich ist der Niederschlag des Atropins in Wasser nicht ganz unlöslich, möglich, dass verschiedene Verbindungen mit dem Jodquecksilber mit grösserem oder geringerem Atropingehalt existiren, von denen die atropinreiche die schwerer lösliche ist, und dass letzteres die genannte Erscheinung erklären könnte.

Dass das Hyoscyamin auf dem obenangezeigten Wege aus Herba Hyoscyami gewonnen werden kann, haben directe Versuche ergeben. Die Verf. haben es als einen farblosen, theils amorphen, theils krystallinischen Rückstand erhalten, welcher gegen Jodquecksilber-Jodkalium sich wie Atropin verhielt (d. h. dessen Niederschlag, auch wenn er anfangs amorph sein sollte, allmählich krystallinisch wird) und der auch gegen Dragendorff's Wismuthlösung, gegen Molybdänphosphorsäure, Gerbsäure etc. wie Atropin sich verhielt. Eigenthümlich ist, dass wenn das Hyoscyamin auf das Auge einer Katze gebracht wurde, auch bei Anwendung kleinster Mengen niemals heftige krampfhafte Schlingbewegungen ausblieben, die wenige Secunden nach Application aufs Auge eintraten und 5—10 Minuten dauerten. Die Versuche waren so angestellt, dass auch nicht eine Spur des Giftes mit der Mundschleimhaut in Berührung kommen konnte. Bringt man einer Katze auch nur kleine Mengen des Giftes direct in den Mund, so treten jene Bewegungen ebenfalls ein; die dabei beobachtete reichliche Absonderung von Speichel dürfte nur Folge jenes mechanischen Schlingactes sein, da sie auch bei Application auf das Auge meist nicht ausbleibt.

Wie bereits oben angedeutet, wird auch aus Herba Aconiti das Aconitin nach der mitgetheilten Abscheidungsmethode (farblos) gewonnen, so dass die letztere auch für die Ermittelung jenes Alkaloïdes empfohlen werden kann. Dragendorff macht noch einmal darauf aufmerksam, dass Aconitin die Pupille nicht erweitert. Ein weiterer Unterschied zwischen Aconitin und Atropin ist in dem Verhalten gegen Platinchlorid zu suchen.

Wenn die Verf. auf Grundlage von Planta's Versuchen von der Ansicht ausgingen, dass Atropin und Daturin wenigstens chemisch*) identisch, so haben sie doch durch Versuche mit dem Kraute dieser Pflanze, sowie mit den aus diesem wie aus den Samen der Datura dargestellten Präparaten constatirt, dass in der That aus ihnen eben so gut als aus Theilen der Atropa nach der gegebenen Methode das Alkaloïd gewonnen werden kann. Der Alkaloïdgehalt der in den Apotheken vorräthigen Herba Belladonnae und Daturae verhielt sich fast genau wie 1 : 2.

Bei einer Vergiftung mit Atropin entsteht die Frage, in welchen Organen man erwarten dürfe von dem Gifte in so grosser Menge anzutreffen, dass sie eine chemische Untersuchung verlohnen. Bei Ver-

*) Ueber die physiologischen Unterschiede vergl. z. B. Schroff, Lehrb. d. Pharmakologie, 1862, p. 540.

suchen mit Katzen und Kaninchen*), bei denen die Verf. auf Lösung dieser Frage ausgingen, fand sich, dass bei Einbringung von schwefelsaurem Atropin in Pillenform durch den Mund, aus Magen und namentlich Darm grössere Mengen des Alkaloïdes wiedergewonnen werden konnten. Kleine Mengen fanden sich in Blut, Leber, Hirn. Nicht mit Sicherheit dargethan konnte das Alkaloïd in der Milz werden. Die Milz war stets anämisch gefunden, Hirn hyperämisch. Der Gehalt der genannten Organe an Atropin scheint abhängig zu sein von der Menge des in ihnen vorhandenen Blutes. Bei dem Kaninchen wurde auch das Muskelfleisch der Extremitäten, Lenden und Brust untersucht, es fand sich ein sehr reichlicher Gehalt an Atropin. Wenn kürzlich bei einem englischen Criminalfall, in dem in einer aus Kaninchenfleisch angefertigten Pastete Atropin nachgewiesen worden, Freisprechung des Angeklagten erfolgte, weil „in Kaninchen, die die Belladonnablätter ungestraft geniessen können, durch sie ein Atropingehalt des Fleisches bedingt sein könne“, so steht dem Urtheilsspruche unsere Erfahrung nicht entgegen.

Bei diesem und einem andern Kaninchen haben wir auch Gelegenheit gehabt bei Untersuchung der Faeces (nachdem schon mehrere Tage regelmässig Atropin beigebracht war) wahrzunehmen, dass nur höchst unbedeutende Mengen des Alkaloïdes mit diesen wieder aus dem Körper eliminirt werden. Der bei weitem grösste Theil des Giftes wird durch den Harn aus dem Körper ausgeführt. Dragendorff kann aus letzterem Grunde und weil auch bei Versuchen mit Katzen von ihm und früher schon von Allan, Runge u. A. eine bedeutende Abscheidung auf diesem Wege dargethan worden, den Harn als ein Untersuchungsobject empfehlen, welches namentlich auch dort in Betracht zu ziehen wäre, wo bei geschehener Vergiftung mit Atropin Genesung eintreten sollte, also andere Organe nicht geprüft werden können. Allan hat bei Vergiftungen mit Semen Strammonii das Alkaloïd im Harn nachweisen können, ebenso Cohn und Körner bei Vergiftung mit Atropinlösung. Wenn andere, z. B. Schmid (Orfila), das Gegentheil behaupten, so kann ihre abweichende Ansicht theilweise

*) Dem Kaninchen war 10 Tage lang je ein Gran schwefelsauren Atropins beigebracht, und dasselbe wurde am zehnten Tage, etwa 8 Stunden nachdem es die letzte Dosis erhalten hatte, durch den Nackenstich getödtet. Die Katzen (von resp. $8^3/_4$ und 9 Pfd. Körpergewicht) hatten 3 Gran Atropinsulfat bekommen. Beide wurden durch Strangulation und zwar die eine 24 Stunden, die zweite $3^1/_2$ Stunden nach der Einführung des Giftes getödtet.

daraus erklärt werden, dass sie sich darauf beschränkten, den Harn ohne weitere Verarbeitung auf das Auge des Versuchsthieres zu bringen, theilweise auch daraus, das der Harn erst 8—10 Stunden nach Einführung sehr geringer Mengen Atropin (1/4 Gran) in den menschlichen Körper aufgefangen werden konnte, d. h. in einer Zeit, wo wahrscheinlich schon der grösste Theil des Giftes eliminirt sein musste. Dass die Abscheidung in der That sehr schnell vor sich geht, haben die Verf. bei einem besonders zu diesem Zwecke mit einem Kaninchen angestellten Versuche erfahren. Es wurden diesem Thiere drei Tage lang je ein Gran Atropin. sulfuricum beigebracht, dann weitere 3 Tage je 2 Gran, endlich wiederum drei Tage ein Gran. Schon der in den ersten 24 Stunden abgesonderte Harn enthielt soviel Atropin, dass ein Tropfen desselben auf das Auge einer Katze gebracht, die Pupille stark dilatirte. Die in der Folge täglich abgesonderte Harnmenge wurde regelmässig in gleicher Weise geprüft. Alle Proben zeigten gleiche Wirkung. Das Alkaloïd konnte aus dem Harn leicht gewonnen werden und war stets in so bedeutender Menge vorhanden, dass eine quantitative Bestimmung durch Titriren keine Schwierigkeiten machte. Nachdem am 20. Januar Morgens dem Thiere die letzte Dosis Atropin beigebracht war, enthielt der bis zum 21. Morgens gelassene Harn noch reichliche Mengen des Giftes. Der vom 21—22 gelassene Harn gab so geringe Spuren, dass nur noch das Katzenauge reagirte, aber nicht mehr die Quecksilberlösung (der Harn war der gewöhnlichen Bearbeitung unterworfen). An späteren Tagen war auch nicht mehr soviel abzuscheiden, um die leiseste Wirkung auf das Katzenauge damit zu erzielen. Die Absonderung aus dem Körper war demnach, nachdem 9 Tage lang Atropin zugeführt war, in höchstens 36 Stunden vollendet. Es werden deshalb bei einer Atropinvergiftung namentlich diejenigen Mengen Harn Beachtung verdienen, die nur wenige Stunden nach der Einführung des Giftes secernirt wurden.

Was nun endlich die Frage betrifft, mit welcher Atropin (Daturin) enthaltenden Substanz die geschehene Vergiftung ausgeführt, so können hier für einzelne Fälle noch folgende Erfahrungen als Anhaltepunkte dienen.

1. Wenn eine Intoxikation mit den Früchten der Tollkirsche geschehen, so wird man bei Untersuchung von Erbrochenem, Magen und Darminhalt, Faeces wohl nie die Samen dieser Pflanzen vergeblich suchen. Dieselben sind durch ihre nierenförmige Gestalt, die Form ihres Embryo, ihre graue Farbe, ihre Grösse (etwa 2 Mm. Länge, 1 1/2 Mm. Breite) und ihre höckerige Oberfläche charakterisirt. Diese

Merkmale lassen sie leicht von den Samen anderer bei uns wild wachsender Pflanzen, z. B. Heidelbeeren etc. unterscheiden. Andererseits können die Grössenunterschiede, die Farbe der Samenschale dazu dienen, die Samen der Atropa von denen der Datura und des Hyoscyamus*) zu unterscheiden.

2. Der rothvioletten Farbe, welche dem Fruchtfleische der Atropa Belladonna eigenthümlich ist, kann, wenn sie an Erbrochenem oder Mageninhalt etc. wahrgenommen wird, nur dann Bedeutung beigelegt werden, wenn zugleich die Samen der Pflanze aufgefunden werden. Ist letzteres der Fall, so wird man im Laufe der chemischen Untersuchung auch wohl einem fluorescirenden Stoff begegnen, der in saurem Wasser löslich ist, aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit in den Amylalkohol und aus diesem in das saure Wasser übergeht. Dieser von Richter bereits beschriebene „Blauschillerstoff" ist auch in dem Samen selbst und im Kraute der Atropa vorhanden. Bei Untersuchung des Herba Daturae und Hyoscyami ist den Verf. ein solcher Stoff nicht aufgefallen. Der in den Samen der Datura vorhandene stark grün fluorescirende Stoff scheint auf diesen Theil der Pflanze beschränkt zu sein, und vorzugsweise leicht in starkem Weingeist sich zu lösen.

Ueber die Abscheidung der Alkaloïde des Opiums bei forensisch-chemischen Untersuchungen. Für die Alkaloïde des Opiums hat Dragendorff nachgewiesen, dass Morphin und Narceïn nicht nach der von ihm empfohlenen Abscheidungsmethode mit Benzin isolirt werden können, wohl aber die übrigen Basen desselben: Narcotin, Thebaïn, Papaverin und Codeïn. Für das Morphin blieb zunächst noch eine Controle der bisher für gerichtlich-chemische Fälle gebräuchlichen Abscheidungsmethoden wünschenswerth und hat diese M. Kubly**) auf Veranlassung von Dragendorff ausgeführt. Kubly führt zunächst an, dass die Abscheidung des Morphins bei der unveränderten Stas'schen Methode nicht gut gelingt, weil das Alkaloïd in der wässerigen Lösung, durch eine Basis (oder doppeltkohlensaures Natron) frei gemacht, bald krystallinisch und daher in Aether unlöslich wird.***) Wenn man auch dort, wo man nach Zusatz der Basis sofort mit Aether behandelt, einen Theil des Alkaloïdes gewinnen kann, so bleibt es doch wünschenswerth,

*) Abbildung dieser vergl. „Berg's anatom. Atlas Tafel XXXXVII."

**) Pharm. Zeitschrift f. Russland Bd. 5, p. 457.

***) Vergl. Otto's „Anleitung zur Ausmittelung der Gifte" Aufl. II. 1856.

bei hierher gehörigen Untersuchungen alles vorhandene Morphin oder doch den grössten Theil desselben zu erlangen. Ob letzteres nach der von Erdmann und v. Uslar*) gegebenen Methode möglich, dafür haben weder sie noch Palm**) den directen Beweis geliefert, wenn dieselben auch dargethan haben, dass auf diesem Wege Morphin abgeschieden werden kann. Ebenso fehlte der Controlversuch, aus dem zu ersehen wäre, ob die Modification der Stas'schen Methode, bei welcher der Aether durch Essigäther ersetzt wird, wirklich alles Alkaloïd liefern könne.

Das Morphin ist in Benzin, selbst wenn es als amorphes Alkaloïd mit demselben in Berührung gebracht wird, fast absolut unlöslich. Da nun auch Aether die oben angedeuteten Uebelstände zeigt, da ferner Chloroform und Petroleumäther so gut wie gar kein Morphin lösen, so blieb, falls man überhaupt für dessen Abscheidung das Stas'sche Princip beibehalten wollte, eigentlich nur Amylalkohol und Essigäther zu prüfen.

Es wurde zunächst eine Löslichkeitsbestimmung mit letzteren Flüssigkeiten vorgenommen. Die Bestimmung geschah in nachstehender Weise, die auch bei den späteren Löslichkeitsbestimmungen der andern Alkaloïde eingehalten wurde: 2—4 CC. der genannten Medien wurden durch oft wiederholtes Kochen und Erkaltenlassen bei gewöhnlicher Temperatur mit dem zerriebenen Alkaloïd vollkommen gesättigt, alsdann die in eine gut verschliessbare Flasche schnell filtrirte und gewogene Lösung in einer vorher tarirten Glasschale eingedampft, der Rückstand bei 100° (Narceïn bei 95—98°) getrocknet. Dieser von dem damit gesättigt und gewogen gewesenen Medium abgezogen, ergab die Löslichkeitscapacität des letzteren für das betreffende Alkaloïd. Demnach beziehen sich die weiter unten anzugebenden Löslichkeitszahlen auf das getrocknete Alkaloïd. Um diese Zahlen auch auf die käuflichen Alkaloïde beziehen zu können, wurde der Feuchtigkeitsgehalt derselben bei 100° (für das Narceïn bei 95—98°) bestimmt; und zwar betrug derselbe in Procenten: bei Morphin 6,000 (Narceïn 2,675, Narcotin 0,240, Papaverin 1,777, Thebaïn 1,497, Codeïn 4,421).

Die Löslichkeit des Morphins in Amylalkohol betrug 0,260 Proc., in Essigäther 0,213 Proc. Im amorphen Zustande ist das Morphin in beiden Medien, namentlich in Amylalkohol, bedeutend leichter löslich,

*) Diese Zeitschrift Bd. 1, p. 267 und 400.
**) Ebendaselbst Bd. 2, p. 114.

scheidet sich aber, sobald es krystallinisch geworden, zum grossen Theil wieder ab. Die Ausscheidung erfolgt aber aus Amylalkohol langsamer als aus Essigäther. In heissem Amylalkohol ist das Morphin gleichfalls leichter löslich, weniger leicht in heissem Essigäther; beim Erkalten scheidet es sich wieder ab, aber auch hier aus dem ersteren langsamer als aus dem letzteren.

Die Abscheidung des Morphins geschah aus einem künstlich bereiteten Speisebrei, bestehend aus Fleisch, Brod und Fett, nach der von Dragendorff vorgeschlagenen Methode.*) Auch bei den späteren Isolirungsversuchen blieb die Methode — abgesehen von den nöthigen Modificationen hinsichtlich des Lösungsmittels — dieselbe. Das Verfahren war demnach wie folgt: Das betreffende Alkaloïd wurde mit 150—200 CC. des obigen Speisebreies vermischt, das Gemenge mit Wasser verdünnt, bis es dünnflüssig geworden war, darauf mit 10 CC. diluirter Schwefelsäure (auf 200 CC. 10 CC.) bei etwa 50° 1 ½—2 Stunden digerirt, colirt und der ausgedrückte Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser auf eine gleiche Weise nochmals behandelt. Die vereinigten Colaturen wurden zur Fällung der Albuminate etc. mit einem gleichen Vol. Alkohol versetzt, filtrirt, das Filtrat mit gebrannter Magnesia beinahe abgestumpft, der Weingeist abdestillirt und die rückständige saure Flüssigkeit mit Amylalkohol (Essigäther) unter Erwärmen geschüttelt. Eine zweimalige Behandlung der sauren Flüssigkeit mit einem der genannten Medien genügte, um den grössten Theil der Verunreinigungen der ersteren zu entziehen. Die derart gereinigte saure Flüssigkeit wurde nach der Neutralisation mit Ammoniak mit ½ Vol. Amylalkohol (Essigäther) unter Erwärmen geschüttelt, letzterer abgehoben, und mit einer frischen Portion des Abscheidungsmittels dasselbe wiederholt. Die beiden letzten Amylalkohol-(Essigäther-) Extracte wurden vereinigt, durch Schütteln mit destillirtem Wasser gewaschen, darauf durch dreimalige Extraction mit saurem Wasser in der Wärme das Alkaloïd in letzteres übergeführt. Die saure Flüssigkeitsmenge wurde, nachdem sie durch Ammoniak alkalisch gemacht worden, zuerst mit ½, darauf mit ⅓—½ Vol. Amylalkohol (Essigäther) extrahirt, die vereinigten Portionen des letzteren filtrirt und das Filtrat verdunstet.

---

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland Jahrg. V; diese Zeitschr. Bd. VI, p. 305

1) 0,077	Grm.	Morph.	mit	Amylalkohol	abgesch.	gaben	0,071	Grm.	Morph.
2) 0,060	»	»	»	»	»	»	0,0558	»	»
3) 0,070	»	»	»	»	»	»	0,066	»	»
4) 0,060	»	»	»	Essigäther	»	»	0,031	»	»
5) 0,0501	»	»	»	»	»	»	0,026	»	»

Wie man sieht, gibt der Essigäther nur die Hälfte des genommenen Morphins wieder, kann daher bei gerichtlichen Untersuchungen für eine Abscheidung dieser Base nicht angewendet werden. Der Grund dieses grossen Verlustes liegt zum grössten Theil in der bedeutenden Löslichkeit des Essigäthers in Wasser (1 Vol. löst sich bekanntlich in 7 Vol. Wasser), und behält daher der in diesem lösliche Antheil eine entsprechende Quantität des Alkaloïdes zurück. Wahrscheinlich wird auch von der ammoniakalischen Flüssigkeit, wie das auch dem Aether gegenüber geschieht*), ein Theil des Morphins so festgehalten, dass der Essigäther es nicht entziehen kann. Selbst aus einer Lösung in reinem Wasser erfolgt die Abscheidung des Morphins mit Essigäther, wie nachstehend zu ersehen, unvollständig. 0,050 Grm. Morphins wurden in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit $^1/_2$ Vol. Essigäther überschichtet, erwärmt, darauf Ammoniak zugefügt und tüchtig durchgeschüttelt. Die vom Essigäther getrennte Flüssigkeit wurde noch zweimal in der Wärme mit neuen Mengen des ersteren extrahirt. Die vereinigten Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 0,039 Grm. Morphin. Aus diesem letzten Versuch geht hervor, dass auch ein mit Amylalkohol combinirtes Verfahren, analog dem für die Nachweisung des Atropins empfohlenen (wobei erst nach der zweiten Neutralisation der sauren Flüssigkeit der Amylalkohol durch Essigäther ersetzt wird), kein günstiges Resultat versprechen würde. Es ist allerdings nicht zu leugnen, dass der Essigäther das Morphin reiner hinterlässt, als der Amylalkohol, welcher bekanntlich beim Eindampfen sich leicht theilweise zersetzt und noch leichter bei der Temperatur, bei welcher derselbe verdunstet, eine partielle Zersetzung des Alkaloïds bedingt. Beim Eindampfen einer Lösung des Morphins in Amylalkohol erscheint die erhaltene Base stets mehr oder weniger gefärbt. Indessen hindert die Spur so gewonnener Beimengungen nicht, die Identitätsreactionen für das Morphin aufs Deutlichste zu erkennen. Für eine Abscheidung des Morphins bei forensischen Untersuchungen muss also jedenfalls der

*) Vergl. Otto's „Ausmittelung der Gifte" 2. Aufl. 1856, p. 98.

Amylalkohol, für den vor Allem die günstigere Ausbeute spricht, dem Essigäther vorgezogen werden.

Ein dem Morphin in seinem Verhalten zu Lösungsmitteln ähnliches Alkaloïd ist das Narceïn. Während das Morphin bekanntlich in Aether fast ganz unlöslich, in Amylalkohol, wie angeführt, schwer löslich ist, löst es sich im Moment, wo es eben aus einer Verbindung frei geworden ist, ziemlich leicht in diesen Lösungsmitteln auf. Ganz so verhält sich das Narceïn diesen beiden Medien gegenüber. Doch ist die Löslichkeit des krystallinischen Narceïns in Amylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur eine geringere als die des Morphins in diesem, und zwar löst derselbe 0,084 Narceïn auf. In Benzin ist das Narceïn, analog dem Morphin, unter allen Umständen ganz unlöslich; in Essigäther löst es sich nur im Moment des Freiwerdens in geringer Menge auf. Von den hier genannten Füssigkeiten konnten allenfalls mit dem Amylalkohol Abscheidungsversuche angestellt werden. Da aber das Narceïn bekanntlich in heissem Wasser leicht löslich ist, so war von vornherein zu bezweifeln, dass dasselbe einer alkalischen Lösung durch den Amylalkohol vollständig entzogen würde, wie das denn auch nachstehende Versuche bestätigten.

1. 0,0486 Grm. Narceïn wurden in schwefelsäurehaltigem Wasser*) gelöst, die Lösung mit $^1/_2$ Vol. Amylalkohol überschichtet, darauf erwärmt, Ammoniak hinzugefügt und tüchtig durchgeschüttelt. Der Amylalkohol wurde abgehoben, die alkalische Flüssigkeit mit $^1/_2$ Vol. frischen Amylalkohols behandelt und darauf die vereinigten Amylalkoholauszüge eingedampft. Es wurden erhalten 0,024 Grm. Narceïn.

2. 0,033 Grm. Narceïn, auf dieselbe Weise drei mal mit Amylalhohol behandelt, gaben 0,021 Grm. Narceïn. Auch nach einer viermaligen Behandlung einer alkalischen Lösung des Narceïns mit Amylalkohol konnte in der ersteren noch immer die Base nachgewiesen werden. Ein Uebergang des Narceïns aus saurer Lösung in Amylalkohol findet nur in höchst geringen Spuren statt. Von Benzin wird es ebenso wie das Morphin weder aus einer alkalischen noch sauren Lösung aufgenommen. In wie weit diese Versuche zu einer Abscheidung des Narceïns und Trennung desselben vom Morphin führen, werden wir weiter unten nach der Vorführung des Narcotins sehen.

---

*) Die Lösungen bei diesen mit Narceïn angestellten Elementarversuchen waren von der Concentration, dass nach dem Erwärmen auf Zusatz von Ammoniak kein Alkaloïd sich ausschied.

Die Löslichkeit des Narcotins beträgt: in Amylalkohol 0,325 Proc., in Benzin 4,614 Proc.

Wie ersichtlich, ist die Löslichkeit des Narcotins in Benzin eine vielmal grössere, als in Amylalkohol, daher auch, bei der fast absoluten Unlöslichkeit des Benzins in Wasser und des Wassers in Benzin, die damit vorgenommenen Isolirungsversuche, wie aus Nachstehendem zu ersehen, ungemein günstige Resultate ergeben hatten.

1) 0,0196 Grm. Narc. m. Amylalkohol abgeschieden gaben 0,017 Grm. Narc.
2) 0,033 » » » » » » 0,0298 » »
3) 0,1424 » » » Benzin » » 0,143 » »
4) 0,043 » » » » » » 0,0415 » »

Man darf also bei Untersuchungen auf Narcotin allein nach Belieben Amylalkohol oder Benzin als Abscheidungsmittel wählen. Hat man Morphin und Narcotin gemeinschaftlich zu suchen, so dürfte das letztere zunächst mittelst Benzins aufzunehmen und so von in der wässerigen Flüssigkeit bleibendem Morphin zu trennen sein. Wäre noch Narceïn vorhanden, so würde dieses bei der Extraction mit Benzin zunächst beim Morphin bleiben, theilweise mit diesem gemeinschaftlich in den Amylalkohol übergehen, indessen, nach dem Verdunsten der Lösung, durch Wasser aus dem Rückstande auszuziehen sein. Es bliebe dann noch zu fragen, wie das in wässeriger Lösung zurückgebliebene Narceïn ebenfalls zu gewinnen sei. Auf Grund der erhaltenen Resultate wurde nun nachstehender Trennungsversuch mit einem Gemenge der 3 Alkaloïde angestellt. 0,069 Morphin, 0,053 Narcotin und 0,0305 Narceïn wurden 150 C. C. oben erwähnten Speisebreies zugemischt und daraus der erste saure Auszug nach dem oben beschriebenen Verfahren gewonnen. Derselbe wurde, behufs Entfernung fremdartiger Stoffe, zwei mal unter Erwärmen mit Benzin extrahirt, darauf die gereinigte saure Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit $^1/_2$ Vol. Benzin unter Anwendung von Wärme geschüttelt, letzteres abgehoben und dasselbe mit $^1/_3$ Vol. frischen Benzins wiederholt. Die vereinigten Benzinextracte wurden durch Schütteln mit destillirtem Wasser gereinigt, darauf das in denselben gelöste Alkaloïd durch dreimaliges Schütteln mit neuen Mengen sauren Wassers in letzteres übergeführt. Der saure Auszug wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, darauf ebenso wie die erste alkalische Flüssigkeit zweimal mit Benzin extrahirt und die vereinigten Benzinauszüge eingedampft. Es hinterblieb ein Rückstand von 0,0515 Grm. reinen Narcotins.

Die erste alkalische Flüssigkeit, aus welcher das Narcotin mit Benzin extrahirt worden, musste nun noch alles zum Versuch genom-

mene Morphin und Narceïn enthalten, da dieselben, wie oben erwähnt, in Benzin ganz unlöslich sind. Durch zweimaliges Behandeln dieser Flüssigkeit mit Amylalkohol müsste daraus, obigen Versuchen zufolge, alles Morphin und ein Theil des darin enthaltenen Narceïns entzogen werden können. Zu erwarten war ferner, dass, nach der Ueberführung der in Amylalkohol gelösten Alkaloïde in saures Wasser, letzteres, nach der Neutralisation mit Ammoniak, bei der darauf folgenden Extraction mit frischem Amylalkohol wiederum einen Theil, vielleicht auch die ganze Menge des in dem ersten Amylalkoholauszuge enthaltenen Narceïns zurückbehalten würde, so dass dadurch vielleicht eine vollständige Trennung des letzteren vom Morphin ermöglicht werden könnte.

Es wurde daher die erste alkalische Flüssigkeit, welcher das Narcotin durch Benzin entzogen war, zweimal unter Erwärmen mit Amylalkohol extrahirt und die derart ausgezogene Flüssigkeitsmenge zunächst bei Seite gesetzt. Aus den vereinigten Amylalkoholportionen*) wurde das Alkaloïd in saures Wasser übergeführt und letzteres nach der Neutralisation mit Ammoniak zweimal mit frischem Amylalkohol extrahirt. Die vereinigten Amylalkoholauszüge hinterliessen einen Rückstand von 0,0735 Grm. Morphin. Vergleicht man nun die gefundene Menge Morphins mit der zum Versuche genommenen Menge desselben, so findet man einen geringen Ueberschuss, welcher, von noch beigemengtem Narceïn herrührend, sich durch wenig warmen Wassers entfernen lässt.

Um das Narceïn aus den beiden alkalischen, mit Amylalkohol extrahirten Flüssigkeiten zu gewinnen, wurden dieselben vereinigt, eingedampft zur Trockne und der Rückstand zweimal mit wenig absoluten Alkohols extrahirt. Die filtrirten und vereinigten Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 0,0275 Narceïn**).

Aus dem eben vorgeführten Versuche geht also hervor, dass auf die angegebene Art eine fast vollständige Trennung dieser drei Alkaloïde von einander möglich ist und dass bei forensischen Untersuchungen Morphin und Narceïn ausschliesslich in den mit Benzin behandelten alkalischen Flüssigkeiten zu suchen sind, von denen wiederum das

*) Dieselben waren vollkommen farblos, so dass sie, wenn Morphin nur von Narcotin zu trennen gewesen wäre, unmittelbar hätten eingedampft werden können.

**) Diesem Narceïn waren noch Spuren von schwefelsaurem Ammoniumoxyd beigemengt.

letztere (Narceïn), wenn nicht ausschliesslich, so doch vorzugsweise in der mit Amylalkohol extrahirten Flüssigkeitsmenge zu suchen wäre.

Verf. hat nach dem beschriebenen Verfahren versucht, den Morphingehalt aus Opiumtinctur und aus Opium selbst zu bestimmen. Bei der Prüfung der Opiumtinctur ist es rathsam, dieselbe vorerst zu Trockne zu bringen, den Rückstand mit Wasser zu übergiessen, abermals einzudampfen und den nun erhaltenen Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser zu digeriren. Es bleibt dabei eine bedeutende Quantität eines braunen Stoffes ungelöst zurück und der erhaltene saure Auszug ist dann nur wenig gefärbt.

1) 12,838 Grm. Opiumtinctur hatten nach diesem Verfahren ergeben 0,163 Grm. Morphin.

2) 13,235 Grm. einer anderen Opiumtinctur lieferten 0,149 Grm. Morphin.

Da, wie weiter unten gezeigt werden soll, das Mayer'sche Alkaloïdreagens zur Identitätsbestimmung für das Morphin benutzt werden kann, so wurden die in diesen beiden Versuchen erhaltenen Morphinmengen einer solchen Bestimmung unterworfen. 1 CC. der Mayer-schen Lösung entspricht nach des Verf. Versuchen 0,01886 trocknen Morphins. Der Rückstand des Versuches 1) erforderte 8,6 CC. der Reagenslösung zur Fällung, entsprechend 0,162 Grm. Morphin; der des Versuchs 2) 7,9 CC., entsprechend 0,1589 Grm. Morphin. Mithin enthielt die zum Versuche 1) genommene Opiumtinctur 1,31 Proc. Morphin und die zum Versuche 2) genommene 1,13 Proc. Morphin.

Bei einer Controle der von Mayer gegebenen Methode zur quantitativen Bestimmung des Morphins hat sich gezeigt, dass, wenn man genaue Resultate erhalten will, durchaus der Concentrationsgrad der zu prüfenden Lösung annähernd bekannt sein muss. Wird das Morphin in so viel Wasser gelöst, dass eine Concentration der Lösung von 1 : 200 entsteht, so entspricht, als Mittel aus vielen angestellten Versuchen, 1 CC. der Mayer'schen Quecksilberlösung 0,01886 Grm. trocknen Morphins, entsprechend 0,0200 wasserhaltigen Morphins. Nach Mayer entspricht 1 CC. 0,0200 Morphin. Ob diese Zahl sich auf das trockne oder wasserhaltige Morphin bezieht, sowie für welche Concentration, hat Mayer nicht angegeben. Ist die Concentration eine verdünntere als oben angegeben, so wird bei gleicher Menge des Alkaloïds mehr von der Reagenslösung beansprucht. Eine Concentration von 1 : 200 hält Verf. für am zweckmässigsten, weil hiebei die Entstehung des Niederschlages, namentlich auch das Ende der Reaction, deutlicher zu erkennen ist. Lässt man zu einer Morphinlösung von

dieser Concentration einige Tropfen der Quecksilberlösung hinzufliessen, so entsteht zunächst eine weisse Trübung, der feinvertheilte Niederschlag ballt sich aber schnell zu Kieselsäure ähnlichen Klumpen zusammen, die durch Schütteln oder Umrühren mit dem Glasstabe sich zu einem flockigen, leicht sich absetzenden Niederschlage vertheilen, so dass jede weitere Trübung in der Flüssigkeit leicht erkannt werden kann. Ist etwa $^3/_4$ des in der Flüssigkeit gelösten Morphins gefällt worden, so bringt jeder hineinfallende Tropfen der Reagenslösung unmittelbar, ohne dass eine Trübung vorhergeht, einen gallertartigen Klumpen hervor, welcher fest an der Stelle des Glases anhaftet, wo der Tropfen mit der Flüssigkeit in Berührung kam. Die Reaction ist vollendet, wenn auf weiteren Zusatz eines Tropfens der Reagenslösung kein solcher Niederschlag mehr hervorgebracht wird. Alsdann wird eine abfiltrirte Probe weder von der Quecksilberlösung noch einer Morphinlösung gefällt.

Anlangend das Narcotin, so zeigt sich das Mayer'sche Reagens diesem gegenüber unabhängiger von dem Concentrationsgrade desselben, wenigstens hatten Lösungen von gleichen Mengen Narcotin bei einer Concentration von 1 : 200, 1 : 300 und 1 : 350 stets eine gleiche Menge der Quecksilberlösung beansprucht. Auch bei einer Concentration von 1 : 400 war die beanspruchte Menge der Reagenslösung keine grössere, allein die Endreaction war bei dieser Verdünnung nicht mehr deutlich wahrzunehmen. Bei einer Bestimmung des Narcotins hält Verf. es für zweckmässig, die Mayer'sche Lösung mit einem gleichen Vol. Wasser zu verdünnen, alsdann entspricht 1 CC., zahlreichen Versuchen zufolge, genau 0,009595 Grm. Narcotin. 1 CC. der Mayer'schen unverdünnten Lösung entspräche dann 0,01919 Grm. Narcotin, welche Zahl von der von Mayer angegebenen (0,0213) etwas abweicht. Wenn Verf. bei der Morphinbestimmung vorgezogen hat, sich der Tüpfelanalyse nicht zu bedienen, sondern die Vollendung der Reaction in der Flüssigkeit selbst zu beobachten, so gilt das noch mehr von dem Narcotin. Wird nämlich eine abfiltrirte Probe der zu bestimmenden Flüssigkeit zu einer besonderen Narcotinlösung gebracht, so entsteht bereits eine deutliche Trübung, wo auf ferneren Zusatz der Quecksilberlösung zur ersteren noch ein Niederschlag entsteht. (Dieselbe Erscheinung hat Koppe*) auch bei dem Atropin wahrgenommen.) Ausserdem ist die Vollendung der Reaction in der Flüssigkeit selbst

*) Siehe Seite 310.

sehr deutlich wahrzunehmen, da der Niederschlag hier namentlich nach dem Umrühren sich leicht in käsigen Flocken absetzt und die überstehende Flüssigkeit klar erscheinen lässt. Die Reaction ist vollendet, wenn auf erneuerten Zusatz eines Tropfens der Quecksilberlösung zur klaren Flüssigkeit keine Trübung mehr erfolgt. Wird die volumetrische Bestimmung mit einem Gemenge von Morphin und Narcotin unternommen, so entspricht die Zahl der verbrauchten CC. Quecksilberlösung genau der Summe der CC., die jedes der beiden Alkaloïde einzeln erfordern würde *). Leider ist der Wirkungswerth der Mayer'schen Lösung gegen beide Alkaloïde zu wenig verschieden, als dass sich hierauf eine Methode für die indirecte Bestimmung beider Alkaloïde basiren liesse.

Die Löslichkeitsbestimmungen für Papaverin, Thebain und Codëin, in Amylalkohol und Benzin hatten ergeben:

100 Th. Amylalkohol nehmen auf 1,30 Papaverin, 1,67 Thebain und 15,68 Codëin;

100 Th. Benzin nehmen auf 2,73 Papaverin, 5,27 Thebain und 9,60 Codëin.

*) Die Versuche, welche dieses Resultat ergaben, waren mit der Mayer'schen unverdünnten Lösung ausgeführt in einer Lösung der beiden Alkaloïde, deren Concentration 1 : 200 war. Erwähnenswerth ist hier noch, dass aus einem solchen Gemenge, wie das aus der Beschaffenheit des Niederschlages zu ersehen war, anfänglich Narcotin allein gefällt wird. Erst wenn etwa ³/₄ des genommenen Narcotins gefällt ist, wird mit dem noch gelöst gebliebenen Antheil desselben auch das Morphin gleichzeitig gefällt. Dieses eben Gesagte wurde auch dadurch constatirt, dass man zu einer Lösung beider Alkaloïde soviel von dem Mayer'schen Reagens hinzufliessen liess, als der ³/₄ Theil des gelösten Narcotins erforderte. Der Niederschlag wurde dann abfiltrirt, ausgewaschen, mit einer Lösung von kohlensaurem Natron zersetzt, darauf zweimal mit Benzin extrahirt und die Benzinauszüge eingedampft. Die vom Benzin getrennte Flüssigkeit wurde nun, um das etwa mitgefällte Morphin zu lösen, mit Amylalkohol behandelt, dieser abgehoben und gleichfalls eingedampft. Der Benzinauszug hinterliess reines Narcotin, welches dem Gewichte nach dem gefällten Theil entsprach, während der Amylalkoholauszug gar keinen Rückstand hinterliess. Ein anderes Mal wurde einer Lösung beider Alkaloïde so viel von dem Reagens hinzugesetst, als der genommenen Quantität Narcotins der Berechnung nach entsprach, alsdann mit dem Narcotin ebenso, wie oben, verfahren. Allein diesmal war in dem zur Trockne gebrachten Amylalkoholauszuge deutlich Morphin nachzuweisen. Es lässt sich also mittelst dieses Verfahrens, was Verf. anfänglich glaubte, keine vollständige Trennung des Morphins von dem Narcotin bewerkstelligen.

Wie man sieht, ist das Löslichkeitsverhältniss dieser drei Basen zum Benzin ein sehr günstiges, nur beim Codëin ist die Löslichkeit in Amylalkohol grösser. Da aber immerhin auch bei diesem Alkaloïd die Löslichkeit in Benzin völlig für unsere Zwecke genügt und diese Flüssigkeit andererseits bedeutende Vortheile vor dem Amylalkohol besitzt, so hielt Verf. es für vollkommen überflüssig, quantitative Abscheidungsversuche dieser Alkaloïde mittelst Amylalkohols anzustellen. Nachdem derselbe durch qualitative Versuche festgestellt, dass ein Uebergang dieser Basen aus saurer Lösung in Amylalkohol nicht stattfindet, wohl aber vollständig aus alkalischer Lösung, wurden quantitative Abscheidungsversuche mittelst Benzins angestellt.

0,130 Papaverin mittelst Benzins abgeschieden ergaben 0,1277 Papaverin,
0,1149 Thebaïn » » » » 0,1125 Thebaïn,
0,8756 Codëin » » » » 0,874 Codëin.

Charakteristisch für Codëin und Thebaïn ist, dass dieselben aus Benzin in deutlichen stumpfen rhombischen Oktaëdern zurückbleiben.

Wäre eine Vergiftung mit Opium geschehen, so würden, bei Beobachtung der oben besprochenen Trennungsmethode, mit dem Narcotin auch diese drei Alkaloïde in das Benzin überwandern.

Handelt es sich darum, die vier in Benzin löslichen Opiumalkaloïde: Narcotin, Papaverin, Thebaïn und Codeïn, wenigstens annähernd von einander zu trennen, so lässt sich eine solche Trennung mit Berücksichtigung der angeführten Thatsachen auf folgende Weise herbeiführen:

Das Gemenge, das diese vier Alkaloïde enthält, wird, um das Codeïn zu entfernen, mit wenig Amylalkohol übergossen, welcher, wie oben gezeigt, ein grosses Lösungsvermögen für diese Base besitzt, während Narcotin, Papaverin und Thebaïn in der Kälte nur wenig davon gelöst werden. Nachdem das Codeïn entfernt worden, wird das rückständige Gemenge in der Kälte mit essigsäurehaltigem Wasser*) behandelt, welches das Papaverin und Thebaïn, als darin sehr leicht löslich, aufnimmt, während das Narcotin ungelöst zurückbleibt. Thebaïn und Papaverin können nun von einander aus einer schwefelsäurehaltigen Lösung durch Jodwismuth-Jodkalium getrennt werden, durch welches, wie weiter unten zu ersehen, das Thebaïn gefällt wird, während das

*) Schon Jul. Otto gibt in seiner „Anleitung zur Ausmittelung der Gifte" (Braunschweig, 1856, p. 104) als Unterschied des Narcotins vom Morphin die „Unlöslichkeit" des ersteren in essigsäurehaltigem Wasser an, doch gilt diess nach des Verf. Versuchen nur dann, wenn das letztere auf 2 CC. Wasser nicht mehr als 3—4 Tropfen conc. Essigsäure enthält.

Papaverin gelöst bleibt. Das Thebaïn kann aus dem Präcipitat gewonnen werden, indem man dieses nach Dragendorff*) mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit oder auch Kali-, Natron- oder Soda-Lösung zersetzt und darauf durch Schütteln mit Benzin das Thebaïn in letzteres überführt.

Mit Berücksichtigung dessen, dass Codëin, wie weiter unten zu ersehen, nur aus concentrirteren Lösungen durch Phosphormolybdänsäure gefällt wird, kann die Trennung der vier Alkaloïde von einander auch so bewerkstelligt werden, dass man eine verdünnte Lösung derselben in salpeter-, salz- oder schwefelsäurehaltigem Wasser solange mit Phosphormolybdänsäure versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, alsdann denselben durch Kali-, Natron- oder Soda-Lösung zersetzt und die freigewordenen Alkaloïde durch Schütteln mit Benzin in letzteres überführt. Die abgehobene Benzinlösung wird verdunstet und mit dem Rückstande, enthaltend Narcotin, Thebaïn und Papavérin, die für dieselben angegebene Trennung vorgenommen.

Was die bis jetzt in der gerichtlichen Nachweisung des Morphins und der übrigen Opiumalkaloïde dienenden Specialreactionen anbelangt, so sind viele derselben, namentlich für das Morphin, in Vorschlag gebracht worden, von denen aber doch die meisten mehr oder minder zu wünschen übrig lassen. Die bekannte blaue Färbung, welche Morphin mit Eisenoxydlösungen gibt, erfolgt nur in concentrirter Lösung des ersteren und erfordert einen hohen Grad der Reinheit desselben. Die Abscheidung des Jods aus der Jodsäure hat ebenfalls nur einen relativen Werth, indem bekanntlich auch andere stickstoffhaltige Körper (Eiweiss, Caseïn, Fibrin etc.) diese Reduction herbeiführen. Auch die von Erdmann**) mitgetheilte Reaction des Morphins mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure ist mangelhaft und gelingt nicht immer. Diese letztere Reaction wird nun nach Husemann***) zu einer unfehlbaren und ungemein empfindlichen dadurch, dass man eine Lösung des Morphins in concentrirter Schwefelsäure durch Erhitzen auf 100 bis 150° vorher von dieser partiell verändern lässt und dann nach dem Erkalten Salpetersäure zumischt. Es tritt dann die bekannte carmoisin- oder blauviolette Färbung ein, welche allmählich durch blutroth in dunkelorange übergeht. Wird eine Lösung des Morphins in Schwefel-

*) Pharmaceutische Zeitschrift f. Russland, V.
**) Diese Zeitschr. Bd. 1, p. 224.
***) Ebendaselbst Bd. 3, p. 149.

säure über 150° erhitzt, so wird sie vorübergehend hellroth violett, stärker erhitzt, schmutzig grün. Eine solche überhitzte Lösung färbt sich mit Salpetersäure sogleich roth oder dunkelorange (Dragendorff). Narcotin färbt sich nach Husemann*) mit concentrirter Schwefelsäure übergossen entweder schön blauviolett und gibt eine gleiche Lösung, die allmählich schmutzig orangegelb wird, oder es färbt sich sogleich gelb und gibt eine rein gelbe Lösung. Erwärmt man diese Lösung sehr allmählich, so wird sie orange, dann immer mehr roth, endlich entstehen blauviolette Streifen und beim beginnenden Verdampfen der Schwefelsäure nimmt die ganze Flüssigkeit eine rothviolette Nüance an.**)

Das Verhalten der übrigen Opiumalkaloïde gegen reine und salpetersäurehaltige Schwefelsäure ist von Dragendorff***) mit folgenden Resultaten geprüft worden: Codeïn gibt mit concentrirter Schwefelsäure eine farblose Lösung, welche nach einigen Stunden eine schwach grünliche, nach 8 Tagen eine hübsche Indigo-Färbung annimmt. Die Erdmann'sche Mischung färbt sich mit Codeïn in der Kälte sogleich grünlich, nach mehreren Tagen sehr schön blau; beim Erhitzen tritt sofort die blaue Färbung ein. Papaverin färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure übergossen dunkelblau violett und gibt eine prachtvoll rothviolette Flüssigkeit, welche mehrere Tage hindurch diese schöne Farbe beibehält. Dieselbe Färbung tritt mit Erdmann'scher Mischung ein, nur sind die Färbungen weniger rein. Bis 150° erhitzt, verändert sich eine Lösung des Papaverins in reiner Schwefelsäure oder Erdmann'scher Mischung nicht; beim Erkalten wird eine solche Lösung mit Salpetersäure orange. Narceïn gibt mit kalter concentrirter Schwefelsäure eine blutrothe Flüssigkeit; die Lösung in Erdmann'scher Mischung ist etwas missfarben blutroth gefärbt.†) Die Schwefel-

---

*) a. a. O.

**) Das vom Verf. geprüfte Narcotin gab nur mit Erdmann'scher Mischung eine gelbe, mit reiner Schwefelsäure dagegen eine farblose Lösung. Die letztere wurde beim Erwärmen gelb, liess dann violette Streifen entstehen und beim beginnenden Verdampfen der Schwefelsäure nahm die Flüssigkeit eine violettrothe Farbe an. Dagegen verhielt sich eine Lösung des Narcotins in Erdmann'scher Mischung beim Erhitzen ganz so, wie Husemann von seinem mit reiner Schwefelsäure eine gelbe Lösung gebenden Narcotin in ersterer angibt.

***) Pharm. Zeitschr. f. Russland, II, p. 459.

†) Das vom Verf. geprüfte Narceïn gab sowohl mit Erdmann'scher Mischung als auch mit reiner Schwefelsäure eine olivengrüne Lösung.

säurelösung wird, bis 150° erhitzt, zwischen dunkelbraun und granatfarben und darauf nach dem Erkalten mit Salpetersäure blutroth braun. Thebaïn löst sich sowohl in concentrirter Schwefelsäure als Erdmann'scher Mischung schnell zu einer Flüssigkeit, deren Farbe zwischen dunkelroth und orange ist. Erhitzt man eine solche Lösung bis 150°, so wird sie heller und geht allmählich in olivengrün über. Letztere Lösung wird mit Salpetersäure orangefarben. In neuerer Zeit hat Froehde*) über das Verhalten des Morphins gegen molybdänsaures Natron enthaltende Schwefelsäure Mittheilung gemacht. Dasselbe gibt mit dem Reagens übergossen eine prachtvoll purpurviolette Flüssigkeit, deren Farbe bald schmutzig violett, zuletzt bräunlich wird. Bei einer Prüfung des Verhaltens der übrigen Opiumalkaloïde gegen obige Mischung ergab sich:

Narcotin färbt sich prachtvoll grün und gibt eine eben solche Lösung, die ihre Farbe eine längere Zeit beibehält. Narceïn färbt sich braun-gelb und löst sich zu einer olivengrünen Flüssigkeit. Codëin löst sich farblos auf, die Lösung wird allmählich bläulich und geht zuletzt in ein intensives Blau über. Papaverin gibt eine wenig intensive violettblaue Lösung, die ihre Farbe lange beibehält. Thebaïn verhält sich gegen dieses Reagens ebenso, wie gegen kalte reine Schwefelsäure.

Von den ziemlich zahlreichen sogenannten Gruppenreagentien, die mehr oder weniger dazu dienen, das Vorhandensein eines Alkaloïdes in den untersuchten Massen festzustellen, erwähnt Verf. das Verhalten folgender: Phosphormolybdänsäure, Antimonphosphorsäure, Jodquecksilberkalium, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid, Jodtinctur, Gerbsäure und das neuerdings von Dragendorff eingeführte Jodwismuth-Jodkalium.**) Da das Verhalten namentlich der selteneren Opiumalkaloide gegen manche der hier erwähnten Reagentien noch nicht geprüft worden ist, so lässt Verf. dasselbe, wie er es gefunden, mit dem, was bereits davon bekannt ist, folgen.

Phosphormolybdänsäure fällt nach Sonnenschein***) das Morphin hellgelbflockig, Narcotin bräunlich gelbflockig und Codëin bräunlich voluminös; †) mit Thebaïn und Papaverin erhielt Verf. gelbflockige

*) Diese Zeitschrift Bd. 5, p. 214.

**) Ebendaselbst Bd. 5, p. 406.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 104, p. 45.

†) Codëin gab selbst aus conc. Lösung erst nach einiger Zeit einen schönen gelben, krystallinischen Niederschlag.

Niederschläge, dagegen gab das Narceïn nur aus concentrirter Lösung einen bräunlich gelben, harzig werdenden Niederschlag.

Antimonphosphorsäure gibt nach Schulze *) mit Morphin schon bei 1000facher Verdünnung keine Reaction mehr; Narcotin und Codëin dagegen geben: ersteres einen gelblich weissen, flockigen Niederschlag, letzteres eine schmutzig weisse Trübung. Thebaïn gibt nach des Verf. Versuchen einen weissen, gallertartigen, Papaverin einen eben solchen käsigen Niederschlag; Narceïn gibt keine Reaction. Jodquecksilberkalium gibt mit Morphin einen weissen, gallertartigen, mit den übrigen Alkaloïden des Opiums, ausgenommen Narceïn, einen weissen, käsigen Niederschlag. In einer Narceïnlösung entsteht mit Jodquecksilberkalium eine weisse Trübung, die sich bald zu harzartigen Klumpen zusammenballt. Platinchlorid gibt mit allen Opiumalkaloïden, ausgenommen Narceïn, hellgelbe flockige Niederschläge. In einer Narceïnlösung entsteht erst nach einiger Zeit ein gelber, krystallinischer Niederschlag. Quecksilberchlorid gibt mit Morphin, Narcotin, Narceïn und Codëin keine Reaction, mit Thebaïn einen weissen kleinflockigen Niederschlag, mit Papaverin eine weisse Trübung. Goldchlorid verursacht in Lösungen von Narcotin und Papaverin hellgelbflockige, in Lösungen von Thebaïn und Codëin eben solche fleischfarbige Niederschläge. In Narceïn- und Morphinlösungen verursacht dieses Reagens gelbbräunliche, harzig werdende Niederschläge. Jodtinctur gibt mit allen Opiumalkaloïden schon aus sehr verdünnten Lösungen kermesfarbige Fällungen. Gerbsäure gibt in Lösungen von Narcotin, Papaverin und Thebaïn reichliche weissflockige Niederschläge; mit Morphin, Codëin und Narceïn entstehen (und zwar auch nur aus concentrirten Lösungen) weisse Trübungen, die bei den beiden letzteren zu harzigen Niederschlägen zusammenballen. Das Jodwismuth-Jodkalium gibt nach den Versuchen von Koppe **) wie mit den meisten übrigen Alkaloïden, so auch mit Morphin, Narcotin, Codëin und Thebaïn, sulfurauratfarbene Niederschläge, mit Narceïn und Papaverin dagegen und einigen anderen Alkaloïden nur schwache Trübungen.

A. Buchner ***) hat sich in zwei Fällen zu überzeugen Gelegenheit gehabt, dass es nicht immer möglich ist, nach tödtlichen Ver-

*) Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 109, p. 177.

**) Die Atropinvergiftung in forensischer Beziehung Inauguraldissert. Dorpat 1866, p. 75.

***) N. Repert. der Pharm. Bd. 16, p. 38.

giftungen mit Morphin dieses im Magen und Darmcanale zu entdecken. In dem ersten Falle hatte ein fünfjähriger Knabe, durch ein unglückliches Versehen des Apothekers, 3 Dosen essigsaures Morphin, jede zu 2 Gran, bekommen. Die tödtliche Wirkung trat noch an demselben Tage ein, der Knabe hatte also in wenigen Stunden 6 Gran Morphinsalz bekommen. Der geringe schleimige Inhalt des Magens und Darmcanals wurde nebst einem Theile der zerschnittenen Eingeweide in der Wärme mit Alkohol ausgezogen, der mit etwas Weinsäure angesäuert war, worauf man die weingeistige Flüssigkeit filtrirte und verdampfen liess. Der Rückstand wurde mit warmem Wasser behandelt, welches nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Fette etc. abfiltrirt wurde. Das wässerige angesäuerte Filtrat behandelte man dann weiter nach dem Verfahren von Stas, nur mit dem Unterschiede, dass man die Flüssigkeit nach der Sättigung mit Ammon mit Chloroform anstatt mit Aether zusammenschüttelte, weil es durch Pettenkofer bekannt ist, dass das Chloroform das Morphin, wenn auch nur schwierig, aber doch leichter auflöst als der Aether. (Kubly sagt auf Seite 315 d. B., dass Chloroform und Petroleumäther so gut wie gar kein Morphin lösen.) Jedenfalls hätte sich aber nach Buchner, wenn hier Morphin zugegen gewesen wäre, von diesem genug auflösen müssen, um es nach dem Verdunsten des Chloroforms sicher nachweisen zu können. Allein in dem Chloroform fand sich keine Spur von Morphin; der Rückstand schmeckte nicht einmal bitter. Da nun wohl erwiesen war, dass der Knabe von dem Einnehmen der ersten Dosis der Pulver an bis zu seinem Tode weder Stuhlgang noch Erbrechen hatte, so muss geschlossen werden, dass hier eine schnelle und vollständige Resorption des Morphinsalzes vom Darmcanale aus stattgefunden hatte. Interessant wäre es gewesen noch andere Organe, Leber und Nieren, auf Morphin zu untersuchen, allein diese waren nicht zur Untersuchung abgeliefert. Harn konnte ebenfalls nicht erhalten werden.

In dem zweiten Falle war ein einige Wochen altes Kind mit einem Absud von Mohnköpfen vergiftet. Der Inhalt vom Magen und Darme (7 Unzen) wurde sogleich mit dem gleichen Volumen Alkohol, den man mit Schwefelsäure angesäuert hatte, vermischt, erwärmt und noch warm filtrirt. Das Filtrat liess man, nachdem die freie Säure mit Ammon neutralisirt worden war, bei gelinder Wärme verdunsten, worauf der Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt und die Lösung warm filtrirt wurde. Sie schied weder beim Erkalten noch während des Eindampfens etwas aus, auch wurde sie durch Eisenchlorid nicht im mindesten blutroth gefärbt, sie zeigte sich also frei von Mekon-

säure. Der nach dem Verdunsten dieser Lösung erhaltene Rückstand wurde endlich mit warmem Wasser behandelt, welches mit Schwefelsäure angesäuert war, wobei sich etwas Fett ausschied, von welchem die Lösung nach dem Erkalten abfiltrirt wurde. Die Flüssigkeit wurde darauf mit Chloroform geschüttelt, allein dieses entzog der sauren Lösung so viel wie nichts. Nachdem die letztere darauf mit Ammon alkalisch gemacht war, wurde sie abermals mit Chloroform geschüttelt. Das in der Ruhe abgeschiedene und mit Wasser gewaschene Chloroform hinterliess beim Verdunsten nur einen ganz unbedeutenden Rückstand in Form bräunlicher Ringe, der durchaus nicht bitter schmeckte und sich frei von Morphin erwies. — Uebrigens wurde die vom Chloroform abgegossene ammonikalische Flüssigkeit längere Zeit erwärmt, bis alles freie Ammoniak verflüchtigt war, und weiter concentrirt ohne dass hierbei die geringste Abscheidung von Morphin-Kryställchen oder von einem anderen Stoffe zu beobachten gewesen wäre. Zuletzt wurde die concentrirte Flüssigkeit noch mit Amylalkohol, welcher das Morphin viel besser auflöst als das Chloroform, zusammengeschüttelt und der in der Ruhe wieder abgeschiedene und abgehobene Amylalkohol bei gelinder Wärme verdunstet. Auch hierbei blieb eine nur ganz geringe Spur eines bräunlichen Rückstandes, in welchem weder durch den Geschmack noch durch Eisenchlorid die Gegenwart des Morphins erkannt werden konnte. Buchner kommt zu dem Schluss, dass in beiden Fällen vollkommene Resorption des Giftes vor dem Tode stattfand. — Es kommen jedoch unzweifelhaft Fälle vor, in welchen selbst sehr geringe Mengen von Morphin mehrere Stunden nach dem Tode in dem Magen- und Darminhalt nachgewiesen werden können. Die folgende von Winkler*) beschriebene Vergiftung eines Säuglings durch eine wässerige Abkochung eines ziemlich grossen vertrockneten Mohnkopfes liefert den Beweis. Der Gesammtinhalt des Magens betrug 13 Drachmen und wurde, da derselbe an sich stark sauer reagirte, ohne weiteren Säurezusatz in einer Porzellanschale im Wasserbade bis zur dünnen Syrupconsistenz abgedampft, und dieser Rückstand alsdann dreimal, jedesmal mit einer Unze heissem reinen Weingeist von 80° (?) ausgezogen, die filtrirten Auszüge vereinigt und die Gesammtflüssigkeit im Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb ein amorpher, fast durchsichtiger gummiähnlicher Rückstand, welcher 25 Gran betrug. Dieser wurde mit wenig kaltem Wasser übergossen. Der grösste Theil löste

*) N. Repertor. d. Pharm. Bd. 16, p. 35.

sich hierbei leicht mit bräunlich-gelber Farbe unter Hinterlassung einer sehr geringen Menge eines schmutzig-bräunlichgelben Fettes und einer sehr geringen Menge eines gelblich-weissen krystallinischen Pulvers, welches sich durch Abschlämmen leicht von dem vorhandenen Fett trennen liess und sich sehr leicht in kochendem Wasser löste. Die noch heiss filtrirte Lösung schied beim langsamen Verdunsten nach und nach einige sehr feine Kryställchen aus, welche sich gegen Chlorwasserstoffsäure wie reinstes Narceïn verhielten. Die von dem Rückstande abfiltrirte wässerige Lösung wurde nun noch bis zum Gewicht von 200 Gran mit destillirtem Wasser verdünnt und in zwei gleiche Theile getheilt. Die eine Portion dieser Flüssigkeit färbte sich auf Zusatz von sehr wenig neutraler Eisenchloridlösung sehr bemerklich bläulichgrün, wie eine verdünnte Lösung eines Morphinsalzes; die andere Hälfte wurde in einer kleinen gläsernen Abdampfschale mit Ammon im Ueberschuss versetzt. Hierbei schied sich sogleich ein feinpulveriger schmutzig-gelbweisser Niederschlag aus, welcher sich in einem Ueberschuss von Ammon fast ganz wieder auflöste. Beim gelinden Erwärmen der Lösung schied sich während des Verdunstens des freien Ammoniaks nach und nach an den Wandungen des Schälchens ein deutlich krystallinischer Anflug aus. Dieser aus mikroskopischen Kryställchen bestehende Anflug, welcher im Lichte stark glänzte, verhielt sich genau wie reines Morphin und färbte sich namentlich durch neutrales Eisenchlorid sogleich dunkelblau. Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit und Abwaschen der Krystalle mit Wasser wurden diese in sehr wenig heissem Weingeist gelöst und die klare Lösung auf einigen Uhrgläsern dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Das Morphin hinterblieb hierbei in gut ausgebildeten Krystallen, welche unter dem Mikroskope genau die charakteristische Gestalt der Morphinkrystalle zeigten und sich gegen Eisenchlorid und Jodsäure wie reinstes Morphin verhielten. Nach der Reaction, die Eisenchlorid in der Gesammtflüssigkeit der Morphinlösung bewirkte, enthielt dieselbe annähernd $^{1}/_{20}$ Gran Morphin. Mekonsäure konnte durch die bekannten Reagentien nicht ermittelt werden; die in der Flüssigkeit enthaltene Säure wurde als Milchsäure erkannt.

Nachweisung des Curarins und Trennung desselben von Strychnin. Da das Curarin in neuerer Zeit als Gegengift bei Strychninvergiftungen angewendet wird, so versuchte Dragendorff*) die Trennung

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland 1866, Heft 3.

beider Alkaloïde, die ihm auch mit grosser Sicherheit nach der folgenden Methode gelungen ist.

Einem künstlichen Speisebrei, aus Sauerkohl, Fleisch und Grütze bereitet, wurden 0,062 Grm. Strychnin und 0,1 Grm. Curare beigemengt. Das Gemenge ward zweimal mit schwefelsäurehaltigem Wasser bei 50° C. während mehrerer Stunden ausgezogen, jedesmal colirt und die Colaturen vereinigt. Letztere wurden später mit dem gleichen Volumen Alkohol von 95 Proc. Tr. verdünnt, dann warm mit Magnesia neutralisirt, filtrirt und vom Filtrat der Weingeist abdestillirt. Durch die Behandlung mit Magnesia wurde bereits der grösste Theil des vorhandenen Fettes fortgeschafft. Die Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure wieder sauer gemacht, mit Benzin anhaltend geschüttelt, das Benzin später wieder abgehoben. Dasselbe enthielt kein Alkaloïd, wohl aber manche Verunreinigungen aus der Flüssigkeit.

Die wässerige Lösung wurde nun wieder mit Magnesia neutralisirt, und dann mit einer neuen Portion Benzin sehr anhaltend geschüttelt, das Benzin später wieder abgehoben, die Extraction mit neuen Mengen Benzin noch zweimal wiederholt, die Benzinauszüge vereinigt. Beim Verdunsten dieser mit reinem Wasser gewaschenen Benzinauszüge hinterblieb das Strychnin farblos mit allen ihm zukommenden charakteristischen Eigenschaften und zwar fand sich bei späterem Titriren mit Mayer'scher Lösung 0,0602 Grm. Strychnin wieder.

Die mit Benzin erschöpfte wässerige Flüssigkeit war hell gelblich. Sie gab mit phosphormolybdänsaurem Natron einen weissen, bald grünlich werdenden Niederschlag.*) Da diese Farbenveränderung eine secundäre Zersetzung des Niederschlages, eine Reduction der Molybdänsäure und eine Oxydation des Alkaloïdes fürchten liess, so wurde schon nach 2 Stunden filtrirt, der Rückstand auf dem Filter kurze Zeit ausgewaschen, das Filter zerschnitten in Wasser gebracht, etwas Barythydrat zugesetzt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wurde einige Zeit hindurch der Luft ausgesetzt, um das überschüssige Barythydrat in kohlensauren Baryt umzuwandeln, dann mit absolutem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung filtrirt und dann im Wasserbade verdunstet.

Es blieb ein gelblicher Rest, welcher die von Preyer**) für das Curarin angegebenen Reactionen gab und dessen schwefelsaure Lösung

*) Methode von Preyer; diese Zeitschrift Bd. 4, p. 448.

**) a. a. O. p. 449.

auch durch das Wismuthreagens präcipitirt wurde, ebenso wie es mit Jodquecksilberkalium einen Niederschlag lieferte.

Um die mögliche Zersetzung des Curarins zu umgehen, die in dem molybdänphosphorsauren Niederschlag vorkommen kann, hat Dragendorff sich später einer anderen Methode bedient. Die von Strychnin befreite alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde unter Zusatz von Glaspulver zur Trockne gebracht, der Rückstand gepulvert, mit Alkohol von 95 Proc. Tr. extrahirt. Aus der alkoholischen Lösung, mit Glaspulver versetzt und zur Trockne gebracht, versuchte Dragendorff das Curarin mit Chloroform auszuziehen, jedoch ohne befriedigenden Erfolg, die grössere Menge desselben blieb ungelöst.*) Verf. sah sich deshalb veranlasst, noch einmal in Wasser überzuführen und nach dem Verdunsten dieses Auszuges das Alkaloïd wieder in Weingeist aufzunehmen. Letzterer lieferte einen Rückstand von blassgelblicher Farbe, welcher die betreffenden Reactionen gab. Aus nur einem Gran Curare konnte Dragendorff bei diesem letzteren Versuche genügendes Material für Anstellung der oben angedeuteten Identitätsversuche erzielen.

Wie Dragendorff früher schon mitgetheilt hat, theilt das Berberin und Narceïn die Eigenschaft des Curarins weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung in Benzin überzugehen. — Beide können nach Verdunsten der wässerigen Lösung ebenfalls durch Alkohol dem Rückstande entzogen werden. Die gelbe Farbe des ersteren, sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, die höchst charakteristische Reaction seiner alkoholischen Lösung gegen eine Lösung von Jod in Jodkaliumsolution,**) der Umstand, dass es schwerer in Wasser löslich ist als Curarin, können zur Unterscheidung beider benutzt werden. Beim Narceïn wäre namentlich das Verhalten gegen Schwefelsäure und Salpetersäure zu beachten.

Ueber die Auffindung des Cantharidins in gerichtlichen Fällen. Dragendorff und Radecki***) haben eine ausführliche Arbeit über das Cantharidin in physiologischer, pharmakologischer und forensisch-chemischer Beziehung geliefert. Indem ich mich begnügen muss, was den ersten Theil der Arbeit betrifft, auf das Original zu verweisen, lasse ich die von den Verf. eingeschlagenen analytischen Methoden hier

---

*) Vergl. Preyer a. a. O.

**) Diese Zeitschr. Bd. 2, p. 79.

***) Pharm. Zeitschr. f. Russland 1867, Heft 1.

folgen. — Der Versuch Cantharidin bei einer Vergiftung mit spanischen Fliegen aus der Leiche wieder abzuscheiden, ist im Ganzen selten gemacht und noch seltener geglückt. Man war eben von Anfang an zu sehr überzeugt, dass das Gift schnell zersetzt werde (Seymard) und in zu geringer Menge vorhanden sei (Poumet, Orfila), um aufgefunden werden zu können. Wenn man hier und da den Abscheidungsversuch anstellte, so ging man dabei von der Ansicht aus, dass das Cantharidin als indifferenter Körper frei und in Aether oder Chloroform löslich im Untersuchungsobjecte vorliegen müsse. Man begnügte sich deshalb damit, das Object auszutrocknen und den gepulverten Rückstand mit Aether zu erschöpfen, oder man schüttelte, wenn der Gegenstand der Untersuchung flüssig war, direct mit Aether oder Chloroform.

Th. und A. Husemann*) lassen das Object austrocknen und ziehen den zerriebenen Rückstand mit Aetherweingeist aus. Der Auszug wird auf ein kleines Volum verdunstet, mit Magnesia zur Trockne gebracht und der hierbei bleibende Rückstand mit Aether wiederholt extrahirt. Nach dem Verdunsten der Aetherlösung soll das Cantharidin zurückbleiben. Nach den Untersuchungen der Verf. ist aber in den Untersuchungsobjecten das vorhandene Cantharidin nicht immer in freiem Zustande vorhanden und deshalb auch nicht immer in einer Form, die in Aether, Chloroform oder Aether-Alkohol löslich ist. Ferner gibt Cantharidin mit Magnesia zur Trockne gebracht, ein von den Verf. entdecktes Magnesiasalz, welches in den genannten Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Aus diesen Gründen halten die Verf. die von Husemann angegebene Methode nicht für sicher, jedenfalls wird hierbei immer nur ein sehr geringer Bruchtheil des etwa vorhandenen Cantharidins abgeschieden, was bei einem Gifte, von dem, wie bei diesem, fast immer nur sehr geringe Mengen vorliegen, jedenfalls misslich ist. — In einer früheren Abhandlung hat Dragendorff die folgende Methode empfohlen, die die Verf. jetzt vielfach angewendet und geprüft haben. Die zu untersuchenden Substanzen werden gleichmässig verkleinert, mit gebrannter Magnesia und wenn nöthig mit Wasser zum gleichmässigen Brei angerieben und dieser im Wasserbade ausgetrocknet. Der hier bleibende Rückstand kann mit Aether von den in diesem löslichen Stoffen, ebenso mit absolutem Alkohol, Chloroform und Benzin von den in diesen Lösungsmitteln löslichen Gemengtheilen befreit werden. Sämmtliche Auszüge werden aufbewahrt, um später noch auf

*) Deren Handb. d. Toxikologie, Berlin 1862, p. 270.

etwa vorhandene blasenziehende Stoffe untersucht werden zu können. Der unlösliche Rückstand, welcher das Cantharidin in Verbindung mit Magnesia enthält, wird mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 8—10) übersättigt, mit derselben etwa 3 Minuten lang gekocht, dann colirt. Der flüssige Antheil wird, wenn viele Fette vorhanden sind, bei Seite gestellt, die Fettschicht später abgehoben und die wässerige Lösung andauernd mit $^1/_4$ bis $^1/_3$ Volum Chloroform oder Aether geschüttelt. Diese Operation wird mehrmals wiederholt und die vereinigten Chloroform- oder Aetherauszüge, nachdem sie zur Entfernung der Schwefelsäure ein- oder zweimal mit Wasser geschüttelt, bei möglichst niedriger Temperatur der Destillation unterworfen. Auch den festen Antheil, der nach dem Auskochen mit Schwefelsäure auf dem Colatorium zurückbleibt, kann man nach dem Austrocknen und Pulvern mit Chloroform oder Aether behandeln. Sowohl dieser Auszug, wie der obenerwähnte, wird nach dem Abdestilliren einen mehr oder minder fetthaltigen Rückstand geben, welcher bei der mikroskopischen Untersuchung nur dann krystallinische Partikelchen zeigen dürfte, wenn grössere Mengen des Giftes vorhanden waren. Dagegen wird, selbst wenn nur 0,00014 Grm. Cantharidin vorhanden, dieses Quantum hinreichen, um auf der Oberhaut des menschlichen Körpers Blasen hervorzurufen. Nach dieser Methode konnte das Cantharidin aus dem Harn, aus flüssigen Getränken (Bier, Punsch etc.), Speiseresten, Erbrochenem, Magen- und Darm-Inhalt zum grössten Theil wiedergewonnen werden, mit Ausnahme solcher Fälle, bei welchen in den Untersuchungsobjecten eine reichliche Menge von freiem Ammoniak vorkommt. Die Ursache für letztere Erscheinung wird Dragendorff in einer späteren Abhandlung, welche die chemischen Verbindungen des Cantharidins besprechen soll, ausführlicher angeben. — Die Methode kann bei den genannten Stoffen dadurch gekürzt werden, dass man die zu untersuchende Substanz (nöthigenfalls nach vorherigem Verdunsten des Wassers) direct mit Alkohol auskocht, den man mit Schwefelsäure sauer gemacht hat. Man kann sich zum Auskochen einer grossen Kochflasche bedienen, die man durch einen Kork verschliesst, in dem ein einige Fuss langes Glasrohr befestigt ist. Der Alkohol wird nach mehrstündigem Sieden heiss durch Coliren getrennt und der grössere Theil desselben abdestillirt, nachdem zuvor $^1/_5$ Wasser zugesetzt worden ist. Der gebliebene Rückstand wird nach dem Erkalten anhaltend und wiederholt mit neuen Mengen Chloroform geschüttelt, die Auszüge durch Schütteln mit Wasser von der Schwefelsäure befreit und schliesslich das Chloroform verdunstet. — Bei der Untersuchung von Harn kann man noch einfacher verfahren, indem man

denselben auf $^1/_2$ oder $^1/_4$ Volum verdunstet, mit Schwefelsäure stark sauer macht und direct mit Chloroform behandelt. Nur wenn grosse Mengen von Albumin oder viel kohlensaures Ammon vorhanden sind, ist das letztgenannte Verfahren nicht zu empfehlen.

Die oben beschriebenen Methoden sind nicht brauchbar, wenn das Cantharidin im Blute, in Hirn, Lunge, Leber und verwandten Organen, endlich wenn es im Muskelfleisch nachgewiesen werden soll. Die Ursache liegt in der grossen Neigung einzelner Proteïnstoffe, das Cantharidin so fest zu halten, dass es erst dann an Lösungsmittel abgegeben wird, wenn jene ersteren zerstört sind. Besondere Schwierigkeiten machte die Auffindung von Cantharidin im Blute. Die Angaben Buhl's, nach welchen es Pettenkofer einmal gelungen sei, Cantharidin aus dem Blute direct durch Schütteln mit Aether abzuscheiden, konnten die Verf. nicht bestätigen, ebensowenig wie das physiologische Experiment Pettenkofer's, wonach dieser Aetherauszug auf der Conjunctiva eines Kaninchens Blasen erzeugt haben soll.

Die Methoden, nach welchen die Verf. beim Blute und den oben genannten Körpertheilen zum guten Resultat gelangten, sind folgende:

Die zu untersuchenden Substanzen werden, wenn nöthig, fein zerschnitten, mit Kalilauge (1 Theil Kalihydrat auf 12—15 Theile Wasser)*) in einer Porcellanschale so lange gekocht, bis eine durchaus gleichartige Flüssigkeit entstanden ist. Die Flüssigkeit wird, nachdem sie etwas erkaltet, wenn nöthig mit Wasser soweit verdünnt, dass sie nicht allzu dickflüssig ist, dann mit Schwefelsäure übersättigt, so dass sie stark sauer reagirt und sogleich mit etwa dem 4fachen Volum Alkohol von 90—95 Proc. Tr. gemischt. Das Gemisch wird eine Zeit lang im Sieden erhalten, dann heiss filtrirt, das Filtrat möglichst stark abgekühlt und noch einmal filtrirt, dann durch Destillation vom Alkohol grösstentheils befreit. Die hier bleibende wässerige Flüssigkeit wird nun mit Chloroform in der oben beschriebenen Weise behandelt, nachdem zuerst die an den Wandungen der Retorten haftenden Substanzen, soweit sie in Chloroform löslich sind, durch dasselbe aufgenommen worden. Alle Chloroformauszüge werden mit Wasser gewaschen, dann verdunstet, der Rückstand mit etwas heissem Mandelöl aufgenommen und auf seine blasenziehende Kraft untersucht.

Die mit Kali behandelte Flüssigkeit kann auch direct der Dialyse unterworfen werden, das Diffusat durch Verdunsten des überflüssigen

*) Bei Blut ist etwa das Doppelte an Kalilauge nöthig.

Wassers eingeengt, mit Schwefelsäure übersättigt und direct mit Chloroform behandelt. Die Verf. haben sich überzeugt, dass hier ein Fall vorliegt, in dem in der That die Dialyse wesentliche Vortheile gewährt.

Der Versuch, aus dem Rückstand der obengenannten Körpertheile krystallinisches Cantharidin zu gewinnen, wird meistens erfolglos bleiben.

Die blasenziehende Wirkung eines solchen Rückstandes haben die Verf. meistens so geprüft, dass sie die heisse in Oel aufgenommene Masse in ein Stück sog. englischen Charpie einziehen liessen und diess mit Heftpflaster auf der Brust befestigten. Vergleichende Versuche haben bewiesen, dass wenn ein Rückstand noch im Stande ist, auf der Conjunctiva eines Kaninchens oder Kätzchens Entzündung hervorzurufen (Blasen entstehen auch bei Katzen nicht), er auch noch auf der Brust eine Blase oder wenigstens starke Röthung verursacht. — Selbstverständlich muss man dafür Sorge tragen, dass die cantharidinhaltige Chloroformlösung frei von Schwefelsäure ist; man kann, wenn man dieselbe nicht sehr sorgfältig wäscht, sehr grosse Fehler machen. Sollte man einen Rückstand erhalten haben, in welchem das Mikroskop Krystalle von Cantharidin zeigt, so können diese durch Waschen mit Alkohol und dann mit Schwefelkohlenstoff gereinigt werden. Charakteristische Reactionen für das Cantharidin, ähnlich den Farbenreactionen vieler Alkaloïde, konnte Dragendorff nicht finden, dagegen wird derselbe später eine Reihe von Metallverbindungen beschreiben, die in ihren Formen sehr charakteristisch sind und die sehr wohl einmal bei der Diagnose des Cantharidins Benutzung finden können.

Bei Vergiftungen mit dem Pulver der spanischen Fliegen kann man die Rudimenta der grünschillernden Flügeldecken nach Versuchen von Poumet leicht finden, wenn man die Schleimhäute des Darmtractus aufspannt und austrocknet, oder den Darminhalt dünn auf Glastafeln ausbreitet. Da diese Rudimente ziemlich stark an den Darmwandungen, namentlich in den Falten, haften, so findet man sie oft noch viele Tage nach geschehener Darreichung im Körper und da sie der Verwesung sehr lange Widerstand leisten, darf man sie auch noch in einer monatelang beerdigt gewesenen Leiche mit Aussicht auf glücklichen Erfolg aufsuchen. Cantharidin konnten die Verf. noch in einer 84 Tage lang der Verwesung überlassenen Leiche einer Katze auffinden.

Mit grosser Bestimmtheit ist schon früher von einzelnen Autoren die Behauptung ausgesprochen, dass eine Art der seiner Zeit so viel besprochenen Aqua Tofana durch Destillation von Wasser und Wein-

geist über Canthariden bereitet werde. Die Verf. haben sich vielfach überzeugt, dass das Cantharidin mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, wohl aber haben sie die Giftigkeit eines Canthariden-Destillats, welches keine Spur eines blasenziehenden Stoffs enthielt, genügend constatirt. Dragendorff zweifelt nicht mehr an der Glaubwürdigkeit der Angaben über das Aqua Tofana (Cantharella) und ist überzeugt, dass in den Canthariden noch ein zweites flüchtiges Gift vorhanden ist. In forensisch-chemischer Hinsicht ist diese Thatsache von höchster Wichtigkeit; sollten wir heute eine geschehene Vergiftung mit dem flüchtigen Gifte der Canthariden constatiren, so würde uns diess ganz unmöglich sein. Auf Dragendorff's Vorschlag hat die medicinische Facultät zu Dorpat die Untersuchung dieses flüchtigen Giftes der Canthariden zum Gegenstand einer Preisfrage für Pharmaceuten gemacht. Dieser flüchtige Körper scheint auch die erotische Wirkung der Canthariden zu bewirken, da nach Dragendorff diese dem Cantharidin unbedingt abgesprochen werden muss. Das Oel der spanischen Fliegen ist dagegen durchaus wirkungslos.

Gerichtlich-chemischer Nachweis einer Vergiftung mit Cantharidin. August Husemann*) hat in einer liqueurartigen Flüssigkeit, die zu verbrecherischen Zwecken mit Cantharidin versetzt war, das Gift nach folgender Methode mit Sicherheit aufgefunden. 4 Unzen der roth gefärbten, klaren, süss und aromatisch schmeckenden Flüssigkeit wurden auf dem Wasserbade bis zur Extractconsistenz verdunstet und der Rückstand wiederholt mit warmem Aether behandelt. Die vereinigten filtrirten Aetherauszüge wurden in einem kleinen Schälchen zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Chloroform aufgenommen. Das beim Verdunsten des Filtrats Zurückbleibende wurde endlich in sehr wenig absolutem Alkohol gelöst. Einige Tropfen dieser Lösung liessen nach der freiwilligen Verdunstung auf dem Objectgläschen unter dem Mikroskop eine Menge kleiner Oeltröpfchen, aber keine oder doch nur sehr undeutliche Spuren von Krystallen entdecken. Zur Verseifung resp. Verflüchtigung des Oels, welches die Krystallisation etwa vorhandenen Cantharidins nothwendig beeinträchtigen musste, ja ganz verhindern konnte, wurde nun die weingeistige Lösung mit gebrannter Magnesia und etwas Wasser versetzt, unter Umrühren und wiederholter Ersetzung des verdampften Wassers längere Zeit hindurch im Wasser-

*) Archiv d. Pharm. Bd. 128, p. 220.

bade erhitzt und endlich eingetrocknet. Die trockne und zerriebene Masse wurde mit wasserfreiem Aether ausgezogen, der beim Verdunsten der filtrirten Auszüge bleibende Rückstand in Chloroform aufgenommen und nach abermaligem Filtriren und Verdunsten endlich in einer sehr geringen Menge absoluten Weingeistes gelöst; die so gewonnene Lösung musste das in dem Untersuchungsobject etwa vorhanden gewesene Cantharidin in einem für den physikalisch-chemischen Nachweis genügenden Zustande der Reinheit enthalten. Sie diente zu folgenden Versuchen: 1. Einige Tropfen wurden auf dem Objectträger verdunstet. Es zeigten sich einige feine rechtwinkelige, vierseitige, verlängerte Täfelchen, welche die vollkommenste Aehnlichkeit mit Krystallen besassen, die bei einer Gegenprobe aus einer sehr verdünnten weingeistigen Cantharidinlösung erhalten waren. 2. Etwa die Hälfte der Lösung wurde auf einem Uhrgläschen verdunstet und der Rückstand für die Eboli'sche Probe verwandt. Er wurde zu dem Zweck mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz eines Stückchens zweifach-chromsauren Kalis entstand unter heftigem Schäumen eine lebhaft hellgrüne Masse von ganz derselben Beschaffenheit, wie sie ein mit reinem Cantharidin angestellter Gegenversuch lieferte. 3. Mit dem Rest der Lösung wurde ein Stückchen Fliesspapier von der Grösse eines Viertelquadratzolls getränkt und dieses auf die innere Seite der Unterlippe applicirt. Nach 2 bis $2\frac{1}{2}$ Stunden stellte sich ein Gefühl von Schrinnen ein und ehe eine weitere Stunde verflossen war hatten sich zwei über erbsengrosse, mit wässeriger Flüssigkeit gefüllte Bläschen gebildet. Die wunde Stelle war erst nach 5 Tagen wieder völlig geheilt. —

Der vorliegende Fall liefert einen weiteren Beweis, wie ausserordentlich geringe Mengen von Cantharidin noch nachzuweisen sind. Nach Versuchen von Robiquet soll $\frac{1}{100}$ Gran Cantharidin in weingeistiger Lösung auf die Unterlippe gebracht, schon innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde Bläschen erzeugen. Im vorliegenden Falle trat aber die Bläschenbildung erst nach 3 — 4 Stunden ein. Freilich mochte auch die Menge des applicirten Cantharidins weniger als $\frac{1}{200}$ Gran betragen haben. (Vergl. diese Zeitschr. Bd. 6, p. 335.)

Zur mikroskopischen Untersuchung der Blutflecken. Roussin*) wendet zum Aufweichen der Blutflecken eine Flüssigkeit von folgender

*) Aus Cour. méd. durch N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 24, p. 127.

Zusammensetzung an: Glycerin 3 Gewichtstheile, reine concentrirte Schwefelsäure 1 Theil, destillirtes Wasser in solcher Menge, dass eine Flüssigkeit von 1,028 spec. Gew. bei 15° R. resultirt. Man lässt einen Tropfen dieser Mischung auf eine Glasplatte fallen und weicht darin den fraglichen Flecken etwa 3 Stunden lang ein. Die Flüssigkeit wird alsdann der mikroskopischen Prüfung unterworfen; finden sich rothe Blutzellen, so werden dieselben gemessen. Roussin gibt den Durchmesser der verschiedenen rothen Blutkörperchen wie folgt an: Beim Mann und Weib $^1/_{124}$—$^1/_{128}$ Mm., während er bei den meisten Säugethieren geringer ist; so beim Hund $^1/_{139}$ Mm., beim Hasen $^1/_{142}$ Mm., beim Schwein $^1/_{166}$ Mm., beim Ochsen $^1/_{168}$ Mm., beim Pferd $^1/_{181}$ Mm., beim Lamm $^1/_{200}$ Mm. Allein wer möchte bei so geringen Unterschieden die Frage „ob Menschen- oder Thierblut?“ mit Sicherheit entscheiden wollen, ganz abgesehen davon, dass eingetrocknete und später wieder aufgeweichte Blutkörperchen unzweifelhaft häufig einen anderen Durchmesser wie im frischen Zustande haben. Zeigte jedoch das Mikroskop Blutzellen von elliptischer Form mit reinem Kern im Innern, wie sie im Blute der Vögel, Fische, Batrachier etc. sich finden, so kann der Experte allerdings wohl mit Sicherheit behaupten, dass der Flecken von Menschenblut nicht herrührt.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

C. D. Braun.

Atomgewicht des Kobalts. Seit dem Jahre 1863, wo von Russel die letzte Atomgewichtsbestimmung des Kobalts ausgeführt wurde, sind zwei neue Arbeiten über diesen Gegenstand geliefert worden. Erwin v. Sommaruga, *) welcher das Atomgewicht aus seinen Analysen von Kobaltipentaminchlorid herleitete, fand die Zahl 30,

*) Sitzungsber. der k. k. österr. Akad. d. Wissenschaften, Abth. II, Bd. 54, Heft 1, p. 50.

während Cl. Winkler*) durch Zersetzung von Goldchlorid mit metallischem Kobalt wieder zu der Zahl 29,5 gelangt, wie sie Rothoff und Berzelius zuerst durch Analyse des Chlorkobaltes festgestellt haben. **)

Sommaruga stellte das zur Untersuchung dienende Kobaltsalz auf die gewöhnliche Weise dar. Zur Reinigung wurde der purpurrothe Niederschlag zuerst mit durch Salzsäure sauer gemachtem Wasser ausgewaschen und sodann mehrere Stunden bei 110° C. getrocknet. Bei dieser Temperatur ist die Verbindung wasserfrei, ohne sich jedoch — nach dem Verf. — im Geringsten zu zersetzen. Zur Reduction dienten Kugelröhren von schwer schmelzbarem Glase. Eine entsprechende, nicht zu grosse Menge der Substanz, die der Vorsicht wegen noch in der Kugelröhre ungefähr zwei Stunden bei 100—110° C. getrocknet und dann erst gewogen worden war, wurde zuerst für sich erhitzt, um die bei der Zersetzung des Kobaltsalzes entstehenden Körper zu entfernen; es sind diess bekanntlich Ammoniak, Wasser (?) und Chlorammonium. Das Erhitzen muss anfangs ziemlich vorsichtig geschehen, denn sonst erleidet man leicht einen Verlust dadurch, dass von den abziehenden Dämpfen kleine Theilchen der Verbindung selbst mitgerissen werden. Es hinterbleibt je nach der Stärke des Erhitzens eine blaue oder rothe Masse von Kobaltchlorür, in der man kleine Krystalle wahrnimmt. Bei stärkerem Erhitzen erhält man wasserfreies blaues Chlorür, bei schwächerem wasserhaltiges rothes; ersteres ist stark hygroskopisch und geht leicht in letzteres über. Der Verf. überzeugte sich, dass das Kobaltchlorür in Folge seiner grossen Begierde Feuchtigkeit anzuziehen, sich nicht besonders zu Atomgewichtsbestimmungen empfehlen kann, daher die auf der Analyse dieses Salzes basirten Zahlen mit einiger Reserve zu nehmen sein dürften. Sobald aus der geschmolzenen Masse von Kobaltchlorür keine merklichen Dämpfe mehr weggingen, wurden die Kugelröhren mit dem Wasserstoffentwickelungsapparat in Verbindung gesetzt. Das Wasserstoffgas war durch Schwefelsäure gereinigt und getrocknet worden. Bei den vom Verf. vorgenommenen Versuchen dauerte die Reduction vom Momente des Erhitzens der Kugelröhre bis zu deren vollsändigem Erkalten gewöhnlich eine Stunde; gegen Ende der Reduction stand die Kugelröhre in heller Rothgluth. Das Metall, welches in der Röhre zurückblieb, besass die Form eines grauen Schwammes,

*) Diese Zeitschrift Bd. 6, p. 18.

**) Eine Zusammenstellung der Literatur gibt Bd. 2 p. 470 dies. Zeitschr.

in dem sich bisweilen glänzende Blättchen fanden. Es war diess dann der Fall, wenn beim Schmelzen des Kobaltchlorürs sich die Masse glatt an die Wände der Kugel angelegt hatte. Damit die poröse Metallmasse nicht etwa Feuchtigkeit anziehen konnte, bis sie auf die Wage gebracht wurde, legte man sie in einen Exsiccator über geschmolzenes Chlorcalcium. Bei mehrmaligem Glühen im Wasserstoffstrome zeigte sich keine Gewichtsabnahme, die Reduction war stets eine vollständige gewesen.

Die vom Verfasser erhaltenen Werthe sind folgende:

	Angewandte Substanz.	Gefunden Kobalt.	Berechnet Kobalt.	Atomgew.	Differenz.	
1.	0,6656	0,1588	0,1588	30,002	+ 0,002	Von einer andern Darstellung herrührend, als die vier letzten Versuche.
2.	1,0918	0,2600	0,2605	29,929	— 0,071	
3.	0,9058	0,2160	0,2161	29,982	— 0,018	
4.	1,5895	0,3785	0,3792	29,926	— 0,074	Für diese vier Versuche wurden Kugelröhren mit feinen Spitzen angewandt, während für die drei ersten solche, die in Wasser tauchten.
5.	2,9167	0,6957	0,6958	29,992	— 0,008	
6.	1,8390	0,4378	0,4388	29,916	— 0,084	
7.	2,5010	0,5968	0,5967	30,009	+ 0,009	

Die Berechnung des Atomgewichtes geschah nach der Formel $x = \frac{191{,}5\, p_1}{2\,(p - p_1)}$, worin p das Gewicht der angewandten Aminverbindung, p_1 das Gewicht des gefundenen Kobaltmetalls bedeutet. Aus allen sieben Versuchen berechnet sich das Mittel zu 29,965, aus den Versuchen 1, 3, 5 und 7 zu 29,996. Besonders die letztere Zahl, sagt der Verf., die das Mittel der vier am besten stimmenden Versuche ist, zeigt von der Zahl 30 eine so geringe Abweichung, dass man unbedenklich die letztere auch dafür annehmen kann. Nach diesen Versuchen wäre somit das Aequivalentgewicht des Kobalts so, wie es R. Schneider aus dem Verhältniss des Kohlenstoffgehaltes zum Metallgehalte im neutralen Kobaltoxalate abgeleitet hatte.

In den Bemerkungen zu der Abhandlung von Sommaruga kommt R. Schneider*) auch auf die frühere Arbeit von Russel**) zurück, welche er kritisch beleuchtet.

Die Reduction eines Oxydes von bekannter Constitution durch Wasserstoff, so sagt der Verf., ist unbestritten die sicherste Methode der Aequivalentbestimmung, — sie ist, wie Berzelius sich ausdrückt, diejenige, die öfter als alle übrigen übereinstimmende Resultate gibt. Leider hat dieselbe nur in einer beschränkten Zahl von Fällen Anwendung finden können und sie hat überall da ausgeschlossen bleiben müssen, wo es sich um Oxyde handelt, die entweder, wie z. B. das Antimonoxyd, unter der Reductionstemperatur flüchtig sind, oder die nicht mit völliger Sicherheit auf die der Formel genau entsprechende Zusammensetzung gebracht, resp. darauf erhalten werden können. Den Oxyden der letzteren Art wurden bisher auch das Nickeloxydul und namentlich das Kobaltoxydul beigezählt.

„Russel hat nun nachzuweisen versucht, dass diese beiden Oxydule durch heftiges Glühen auf die normale Zusammensetzung gebracht und als sichere Ausgangspunkte für die Aequivalentbestimmung benutzt werden können.“

„Die Beobachtung, dass das schwarze Kobaltoxyd nach heftigem Glühen einen Rückstand hinterlässt, der wesentlich aus Kobaltoxydul besteht, ist nicht neu. Schon Proust hat eine dahin lautende Angabe gemacht; ferner hat Rothoff angegeben, dass 100 Thc. schwarzes Kobaltoxyd beim Glühen 9,5 bis 9,9 Thle. Sauerstoff verlieren, unter Hinterlassung von Kobaltoxydul.“

„Doch ist meines Wissens niemals in aller Strenge der experimentelle Beweis geführt worden, dass dieser Glührückstand wirklich genau nach der Formel CoO zusammengesetzt ist; vielmehr kommen alle früheren Beobachtungen darin überein, dass die Zusammensetzung desselben je nach der Höhe der angewandten Temperatur und je nach der Schnelligkeit des Erkaltens gewissen Schwankungen unterworfen ist. Nach Russel wird nun, wenn man das anhaltend und heftig geglühte Oxyd unter Kohlensäure erkalten lässt, ein reines, normal zusammengesetztes Oxydul erhalten; mit einem so bereiteten Präparate hat er seine Reductionsversuche angestellt.“

Dem Verf. will es scheinen, als wenn das bei diesen Versuchen

---

*) Pogg. Ann. Bd. 130, p. 303.
**) Diese Zeitschrift Bd. 2, p. 470.

angewandte Verfahren noch einigen Raum liesse für Bedenken gegen die völlige Genauigkeit der erhaltenen Resultate.

„Russel erhitzte das Kobaltoxyd, um es in Oxydul zu verwandeln, in einem kleinen Platintiegel, der auf einer Unterlage von Pfeifenthon in einem grösseren Platintiegel eingesetzt war; um während des Erhitzens und besonders während des Erkaltens des Apparates den Zutritt der atmosphärischen Luft abzuhalten, wurde durch eine im Deckel des grösseren Tiegels befindliche Oeffnung ein Strom von trockener Kohlensäure eingeleitet.“

„Es ist ersichtlich, dass das Arrangement für den kleinen Tiegel und seinen Inhalt ein verlangsamtes Erkalten bedingen musste; je langsamer diess aber verlief, desto länger befand sich das Kobaltoxydul — weil noch warm — unter den Bedingungen, unter denen es zur Aufnahme von Sauerstoff ausserordentlich geneigt ist. Es kann nun zweifelhaft erscheinen, ob das Einleiten der Kohlensäure in den jedenfalls doch nur lose verschlossenen Tiegel wirklich genügte, um während der ganzen Erkaltungsperiode den Sauerstoff der Luft von dem Kobaltoxydul vollständig abzuhalten, besonders während der Zeit unmittelbar nach Entfernung des Gebläses, wo die umgebende Atmosphäre mit Energie in den luftverdünnten Tiegelraum einzudringen strebte. — Es kann ferner zweifelhaft erscheinen, ob nicht durch den Kohlensäurestrom selbst atmosphärische Luft dem erkaltenden Kobaltoxydul zugeführt wurde, denn Russel hat, um die Kohlensäure von etwa beigemengter Luft völlig zu befreien, keine besonderen Vorkehrungen getroffen.“

Dem Einwande, dass auf diesem Wege doch wohl nur eine sehr geringe Menge Sauerstoff zugeführt sein könne, setzt der Verf. die Bemerkung entgegen, dass bei Anwendung von etwa 2 Grm. Substanz — und so gross war die von Russel in den meisten Fällen angewandte Menge — für jede $1\,^1/_2$ Mgrm. Sauerstoff, die das Kobaltoxydul vor der Reduction aufgenommen hatte *), sich das Aequivalent des Kobalts um fast 0,1 zu niedrig ergeben musste.

Schneider hat nun, um sich keines voreiligen und unbegründeten Urtheils schuldig zu machen, einige Versuche angestellt, bei denen in einem Apparate, der absichtlich dem von Russel gebrauchten ganz ähnlich eingerichtet war, und unter Anwendung eines Kohlensäurestromes, der ebenso wie bei Russel gereinigt und getrocknet war, 1 bis 2 Grm.

---

*) Eine Gewichtserhöhung könnte möglichen Falls auch durch Aufnahme von Wasser erfolgt sein; vergl. Bd. 6, p. 85 dieser Zeitschr.

reines Kobaltoxyd durch heftiges Glühen in Oxydul verwandelt wurden. Es ist ihm aber trotz aller angewandten Vorsicht und Aufmerksamkeit in keinem Falle möglich gewesen, ein Präparat zu erzielen, das, wenn die ganze Menge desselben (nach dem völligen Erkalten unter Kohlensäure) mit chlorfreier Salzsäure der Destillation unterworfen wurde, aus Jodkalium nicht etwas Jod freigemacht hätte.

Der Verf. hält es hiernach für mindestens wahrscheinlich, dass Russel das Aequivalent des Kobalts zu niedrig gefunden hat, und es ist bemerkenswerth, dass er dasselbe niedriger fand als irgend einer der Chemiker, die sich mit der Bestimmung dieser Zahl überhaupt beschäftigt haben.

Bevor ich mir erlaube diesen Bemerkungen einige weitere hinzuzufügen, muss ich hervorheben, dass Sommaruga bei der Berechnung des Atomgewichts aus dem Kobaltipentaminchlorid das Atomgewicht des Chlors zu 35,50 zu Grunde legte und nicht die Zahl 35,46, wie sie von Marignac und Stas aufgefunden wurde. Wenn auch bei Anwendung letzterer Zahl das Resultat der Rechnung nur sehr wenig von dem, wie es sich Sommaruga ergeben hat, differirt, so ist es doch jedenfalls ein präciseres und der Wahrheit näher kommenderes. Beispielsweise erhält man jetzt auf Grundlage der Versuche 1 und 6 (pag. 342) nach der Formel: $\frac{191,38\ p_1}{2\ (p-p_1)}$ (vergl. pag. 342) statt der Zahl 30,002 die Zahl 29,983 und statt 29,916 die Zahl 29,898.

Wie aus den im Vorhergehenden gemachten Angaben erhellt, hat Sommaruga krystallinisches, d. h. mit Salzsäure aus ammoniakalischer Lösung gefälltes Pentaminchlorid angewandt, welches, nach dem Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser, anhaltend noch mit reinem Wasser ausgesüsst wurde. Statt der gefällten Verbindung hätte der Verf. wohl richtiger die krystallisirte, wie man sie durch sehr allmähliches Verdunsten aus schwach sauren Lösungen erhält, oder auch ein mehrmals umkrystallisirtes Präparat der Untersuchung unterworfen.

Auf Grundlage früherer Beobachtungen, die ich in Kurzem hier mittheilen will, kann ich jedoch nicht umhin, einige Bedenken zu äussern in Betreff des Trocknens von Pentaminchlorid bei 110° C. — Sommaruga gibt an, dass er das Salz mehrere Stunden bei 110° C. getrocknet habe, ohne dass sich dasselbe im Geringsten zersetzt hätte. Ich hatte mich vor längerer Zeit schon mit Versuchen beschäftigt, um aus den Kobaltipentaminsalzen Salze mit niederem Ammoniakgehalt darzustellen, habe diese Versuche aber seiner Zeit nicht weiter geführt, da beim Erhitzen der Chlorverbindung des Pentamins z. B. auf 200

bis 300° C. wohl neue Verbindungen zu entstehen scheinen, jedoch von dem noch unzersetzten Aminchlorid u. s. w. nicht zu trennen sind, wenigstens wollte mir die Trennung nicht befriedigend gelingen. Als ich kleine Kryställchen des Chlorids, wie sie durch zweimalige Umkrystallisation von krystallinischem sog. Purpureokobaltchlorid erhalten waren, nach tagelangem Trocknen über Schwefelsäure auf 100° erhitzte, beobachtete ich eine Gewichtsabnahme von einigen Milligrammen. Unter meinen Notizen findet sich beiläufig noch folgende Angabe: „0,7310 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Purpureokobalt wogen nach 3 Stunden bei 100° getrocknet 0,7295 Grm.“ Der Gewichtsverlust betrug demnach 1,5 Mgrm. Dass diese Gewichtsdifferenz nicht von Krystallwasser herrühren kann, geht aus den zahlreichen Analysen, welchen diese Verbindung schon unterworfen worden ist, sehr deutlich hervor, und dass man eine wasserfrei krystallisirte Substanz nach mehrere Tage langem Trocknen über Schwefelsäure als vollständig befreit von hygroskopischer Feuchtigkeit betrachten darf, möchte ebenfalls als positiv anzunehmen sein. Wenn nun auch ein Körper bei 100° C. eine sehr geringe Zersetzung erleidet — eben eine Zersetzung, die bei der Analyse zur Erforschung der Zusammensetzung desselben ganz unberücksichtigt bleiben kann, — so müsste dieselbe immerhin bei Atomgewichtsbestimmungen in Betracht gezogen werden. So sehr sich auch das Pentaminchlorid aus anderen Gründen zur Ermittelung des Atomgewichts für Kobalt qualificiren mag, so ungeeignet erscheint es, wenn man eben die Wahrheit möglichst absolut zu wissen strebt, aus dem vorher angeführten Grunde. Da man nun aber von dem Salmiak weiss, dass derselbe bei höherer Temperatur nicht beständig ist, ja schon bei gewöhnlicher Ammoniak verliert und Lackmus röthend wird, das Pentaminchlorid aber, wenn auch keine gleiche doch eine ähnliche Constitution besitzt, insofern Ammoniak als solches in der Verbindung anzunehmen ist, so erscheint es wahrscheinlich und auch erklärlich, dass Kobaltipentaminchlorid bei 110° C. getrocknet nicht mehr von ganz normaler Zusammensetzung ist. Aeusserlich kann man freilich bei dem so getrockneten keinen Unterschied von dem über Schwefelsäure getrockneten wahrnehmen, nur die Wage kann entscheiden, dass eine Veränderung stattgefunden hat.

Betrachtet man die verschiedenen Versuche, welche frühere Forscher zur Bestimmung des Atomgewichts des Kobalts ausgeführt haben, und ferner die zahlreichen Analysen gut krystallisirender Kobaltsalze, so muss es unwillkürlich auffallen, dass der Gehalt an Kobalt fast immer besser stimmt, wenn man das Atomgewicht des Kobalts zu 29,5 statt 30,0 zu Grunde legt. Soll diess all' ein Spiel des Zufalls sein? Bei

der Analyse des Kobalticyankaliums z. B., welches L. Gmelin zuerst untersuchte, ergab sich der Procentgehalt zu 17,19 Proc., Zwenger fand denselben zu 17,18 und nach vier von mir ausgeführten Bestimmungen, wobei die schönsten Krystalle der Analyse unterworfen wurden, resultirten die Zahlen 17,46, 17,51, 17,70, 17,74. *) Der Theorie nach ist derselbe (Co = 29,5) 17,746, und 17,994, wenn man die Zahl 30 statt 29,5 der Berechnung zu Grunde legt. Gibbs und Genth fanden bei vier Analysen des sog. Purpureokobaltchlorids (wobei in runden Zahlen 0,5 bis 1,4 Grm. Substanz der Untersuchung unterworfen wurden) 23,58, 23,57, 23,55, 23,55 Proc. Kobalt; im Mittel 23,56. **) Das Kobalt wurde hierbei als Sulfat gewogen und alle nöthigen Vorsichtsmaassregeln bei der Bestimmung eingehalten. ***) Nimmt man das Atomgewicht des Kobalts zu 29,5, so enthält das Chlorid der Theorie nach 23,57 Proc. Kobalt, bei Annahme der Zahl 30,0 aber 23,96 Proc.

Da nun Winkler kürzlich das Atomgewicht des Kobalts auf einem ganz anderen Wege wieder zu 29,50 bestimmte, so dürfte vorläufig letztere Zahl als allgemein gültig zu betrachten sein. Vielleicht nimmt auch Hr. Prof. Schneider seine früheren Arbeiten wieder auf und sucht, wie auch ich diess beabsichtige, †) der Wissenschaft einen wiederholten Dienst zu erweisen.

Atomgewicht des Nickels. Das Atomgewicht des Nickels wurde von E. von Sommaruga ††) auf indirectem Wege ermittelt. Er bestimmte den Schwefelsäuregehalt des Doppelsalzes von schwefelsaurem Nickeloxydul und schwefelsaurem Kali mit sechs Atomen Wasser, welches nach den Versuchen von Hauer's bei 100° C. durchaus kein Krystallwasser abgibt. Die Darstellung dieser Verbindung vollbrachte der Verf. auf folgende Art:

Das reinste Nickel des Handels (Joachimsthaler Würfelnickel) wurde in Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure aufgelöst und die durch Kieselsäure etwas trübe Flüssigkeit mit nur soviel schwefelsaurem Kali vermischt, dass ein Theil des Nickelsulfates als solches in

*) Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen. Göttingen 1862, p. 7.

**) Researches on the Ammonia-Cobalt-Bases, by Wolcott Gibbs and Frederick Aug. Genth, p. 25.

***) Ebendaselbst p. 4.

†) Zeitschrift für Chemie. N. F. Bd. 2, p. 284.

††) a. a. O. p. 57—60.

der Lösung verblieb, und beim Eindampfen neben dem Doppelsalze auskrystallisirte. Nach dem Abgiessen der Mutterlauge wurde die aus den beiden Salzen (dem Doppelsalze und dem Nickelsulfat) bestehende Krystallmasse mit etwas Wasser übergossen, wodurch sich Alles, mit Ausnahme des Doppelsalzes löste. Die gewaschenen Krystalle wurden noch dreimal umkrystallisirt und jedesmal nur der erste Anschuss von Krystallen benutzt. Man erhielt schliesslich Krystalle bis zu 1/4 Zoll Grösse, von schön lichtgrüner Farbe, mit einem eigenthümlichen Stich in's Bläuliche. Die Krystalle zeigten sich bei näherer Prüfung frei von Eisen und Kupfer, enthielten aber noch (in unbestimmbarer Menge) Spuren von Kobalt *) Die bei 100° C. anhaltend im Luftbade getrockneten Krystalle wurden darauf zur Schwefelsäurebestimmung benutzt und der schwefelsaure Baryt dabei mit allen nöthigen Vorsichtsmaassregeln solange ausgewaschen, als noch Silberlösung und verdünnte Schwefelsäure eine Reaction gaben. Die Niederschläge wurden stets auf Filtern gleicher Grösse, für welche die Aschenbestimmung sorgfältigst vorgenommen worden war, abfiltrirt. Um aus der gefundenen Menge des schwefelsauren Baryts das Atomgewicht des Nickels zu bestimmen, berechnete der Verf. zuerst das Nickeloxydul, welches in der angewandten Menge Salz enthalten war. Bedeutet A die Menge der angewandten Substanz, B die im erhaltenen schwefelsauren Baryt gefundene Menge Schwefelsäure, so ist der Nickelgehalt $= A - \frac{47{,}2\ B}{80} - B - \frac{54\ B}{80} = A - 2{,}265\ B$. Das Atomgewicht des Nickels (x) ist jetzt : $x = \frac{40\ p_1 - 8\ p}{p}$, worin p die Hälfte der gefundenen Schwefelsäure und p_1 die auf vorige Weise berechnete Menge Nickeloxydul bedeutet. Die erhaltenen Resultate gibt folgende Tabelle:

*) Die Spur Kobaltoxydul, die dem Salze beigemengt gewesen ist, kann nach dem Verf. keinen Einfluss auf das Endresultat haben; denn selbst angenommen es wäre 0,1 Proc. Kobaltoxydul dem Nickeloxydul beigemengt gewesen, was aber durchaus nicht der Fall war, denn salpetrigsaures Kali zeigte eben nur eine Spur an, so würde z. B. im Versuch 5 das Atomgewicht gefunden worden sein zu 28,965, die Differenz, die sich aus Vergleichung dieser Zahl und der wirklich gefundenen = 28,995 ergibt, beträgt 0,030, ist somit keinen Falls grösser als die Differenzen, die durch den Versuch selbst bedingt wurden. Wie schon bemerkt, war die Verunreinigung keine so bedeutende, und es ist deshalb ihr Einfluss ein völlig verschwindender gewesen.

	Angewandte Substanz.	Berechnet BaO, SO₃.	Gefunden BaO, SO₃.	Darin enthaltene Schwefelsäure	Atomgewicht.	Differenz von 29.
1.	0,9798	1,0462	1,0459	0,3591	29,060	+ 0,060
2.	1,0537	1,1251	1,1249	0,3865	29,079	+ 0,079
3.	1,0802	1,1535	1,1540	0,3962	28,911	— 0,089
4.	1,1865	1,2669	1,2670	0,4350	29,002	+ 0,002
5.	3,2100	3,4277	3,4278	1,1769	28,995	— 0,005
6.	3,2124	3,4303	3,4299	1,1776	29,031	+ 0,031

Als Mittel aus den sechs Versuchen ergibt sich die Zahl 29,013.

Der Verf. sagt schliesslich: „Ich würde mich nach meinen Versuchen allein nicht für berechtigt halten, die Zahlen 29 und 30 als die Aequivalente von Nickel und Kobalt auszusprechen, hätten sich diese Zahlen nicht bereits auf einem anderen, von dem von mir eingeschlagenen ganz abweichenden Wege ergeben. Da R. Schneider aber durch die Analyse ganz anderer Verbindungen, als meinen Versuchen zu Grunde lagen, genau zu denselben Resultaten gelangte, wie ich, so dürfte allerdings diese völlige Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen eine wichtige Stütze für die Ansicht sein, dass die Aequivalente von Nickel und Kobalt verschieden sind und um eine ganze Einheit von einander abweichen.“

R. Schneider*) macht in seiner oben angeführten Veröffentlichung auch darauf aufmerksam, dass bei dem zuletzt von Russel**) ermittelten Atomgewicht des Nickels eine Methode befolgt wurde, welche sich gerade nicht besonders empfiehlt. Bezüglich der Bemerkungen, welche der Verf. dem Verfahren gegenüber macht, muss ich auf die Originalmittheilung verweisen.

Atomgewicht des Wolframs. Die früheren Bestimmungen ***) des Atomgewichts für Wolfram lieferten grösstentheils die Zahl 92, zu welcher jetzt auch E. Zettnow †) durch zahlreich angestellte Versuche gelangt ist. Als besonders geeignet zu diesen Bestimmungen erkannte der Verf. das wolframsaure Eisenoxydul und — Silberoxyd. Ersteres, von

*) Pogg. Ann. Bd. 130, p. 311.
**) Diese Zeitschrift Bd. 2, p. 473.
***) Vgl. Bd. 3, p. 260 dieser Zeitschrift.
†) Pogg. Ann. Bd. 130, p. 30.

der Zusammensetzung: FeO, WO_3 erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Theil wasserfreiem, einfach wolframsaurem Natron mit 2 Theilen wasserfreiem Eisenchlorür und 2 Theilen Chlornatrium in einem Porzellantiegel bis zur hellen Rothgluth. Der Ofen wird dann mit Koaksklein gefüllt, und wenn derselbe ganz in Gluth gerathen ist, verschliesst man bis auf eine kleine Oeffnung die Züge des Ofens. Nach etwa einer Stunde schliesst man auch diese und überlässt dann den Tiegel 7 bis 8 Stunden der Ruhe. Die erhaltene Schmelze wird nun mit Wasser behandelt, wobei 5 bis 6 Mm. lange Krystalle des Eisensalzes zurückbleiben. Von allen feinen nicht deutlich krystallisirten Theilen etc. befreit man sie einfach durch wiederholtes Schlämmen mit Wasser. Darauf übergiesst man die Krystalle mit verdünnter Salzsäure und lässt sie während einiger Stunden bei 30 bis 35° C. stehen. Behandelt man dieselben, nach dem Waschen mit Wasser, mit kohlensaurem Natron, pulvert sie gröblich und wiederholt die Procedur, so erhält man reines wolframsaures Eisenoxydul.

Das zum feinsten Pulver zerriebene Salz wurde in einem Platintiegel bei etwa 200° getrocknet, nach dem Erkalten gewogen und vorsichtig mit dem 4- bis 6fachen Gewicht kohlensauren Natrons geschmolzen und $^1/_4$ Stunde lang im Fluss erhalten. Die erhaltene Schmelze wurde mit Wasser ausgelaugt und das zurückbleibende Eisenoxyd mit Wasser völlig ausgewaschen. Das auf dem Filter befindliche Eisenoxyd wurde mit heisser Salzsäure in Lösung gebracht, Filter und Platintiegel mit Salzsäure ausgekocht und die erhaltene Flüssigkeit zu dem ersten Filtrat filtrirt. Nach der Reduction des Oxydsalzes mittelst Zinks zu Oxydul wurde dieses mit Chamäleonlösung titrirt. *) Das Zink wirkte stets noch $^1/_4$ Stunde ein, nachdem die Flüssigkeit völlig farblos geworden war und die erhaltene Eisenoxydullösung gab mit Rhodankalium keine rothe Färbung. Bei Anstellung der Versuche waren folgende Vorsichtsmaassregeln getroffen worden:

1) Sämmtliche Filter, die gebraucht wurden, waren durch Digestion mit verdünnter Salzsäure von ihrem Gehalt an Eisen befreit worden.

2) Zur Reduction wurden gewogene Mengen von Zink angewandt, da es dem Verf. unmöglich war ein völlig eisenfreies Zink zu erhalten. **)

*) Vorsichtiger und wohl auch richtiger hätte der Verf. verfahren, wenn er die Titrirung des Eisenoxyduls mittelst Chamäleons statt in salzsaurer, in schwefelsaurer Lösung vorgenommen hätte. Vergl. diese Zeitschrift Bd. 1, p. 329 und 361. B.

**) Das als chemisch rein verkaufte Zink (das reinste aus fünf oder sechs verschiedenen Quellen) enthielt Zink, Blei, Kohle und Eisen.

11,956 Grm. desselben in reiner, verdünnter Schwefelsäure gelöst, gebrauchten 0,6 CC. eines Chamäleons, von welchem 1 CC. 0,005229 Grm. Eisen entsprach. Diess macht nach Abzug der zur Röthung nöthigen Menge 0,003174 Grm., entsprechend 0,027 Proc. Eisen. Der Rückstand, aus Blei und Kohle bestehend, wog 0,204 Grm., entsprechend 1,706 Proc. Bei einem zweiten Versuche, wobei 10,008 Grm. Zink angewandt wurden, ergab sich der Procentgehalt an Eisen zu 0,0287 und der an Blei und Kohle zu 1,758.

3) Das zum Verdünnen gebrauchte Wasser war durch Auskochen von Luft befreit und im verschlossenen Gefäss erkaltet.

4) Das zum Titriren verwendete Chamäleon war nach Mohr's Vorschrift bereitet und der Ueberschuss des Kalis durch Kohlensäure abgestumpft. Der Titer desselben wurde unter möglichst denselben Verhältnissen bestimmt, unter denen es zur Anwendung kam, d. h. es wurde dem zur Feststellung des Titers dienenden Eisendoppelsalz ($FeO, NH_4O, 2\,SO_3 + 6\,HO$) soviel Salzsäure hinzugefügt als in der Lösung des Eisenoxydes und Zinks überschüssig war. Das Chamäleon wurde in concentrirter = $^1/_1$ und zehnfach verdünnter = $^1/_{10}$ Lösung angewendet. Letztere war durch Verdünnen von 100 CC. conc. Lösung mit Wasser auf 1 Liter bei 17,5° C. bereitet.

5) Zur Hervorbringung einer röthlichen Färbung von bestimmter Intensität waren für 100 CC. Flüssigkeit 1,0 CC. $^1/_{10}$ Chamäleon, entsprechend 0,1 CC. $^1/_1$ Lösung nöthig.

6) Der Titer des Chamäleons hatte sich während der vier- bis fünftägigen Untersuchung nicht geändert, was durch drei übereinstimmende Versuche vor Beginn der Versuchsreihen und eine Titrirung nach Beendigung derselben festgestellt wurde.

Der Verf. unternahm vier Versuchsreihen. Zu der ersten waren 3,9931 Grm., zu der zweiten 5,1691 Grm., zu der dritten 2,7587 Grm. und zu der letzten 4,9363 Grm. wolframsaures Eisenoxydul verbraucht worden. In der ersten Versuchsreihe, bestehend aus vier Titrirversuchen, wurden im Mittel der sehr gut unter einander stimmenden Angaben 0,9464625 Grm. Eisenoxydul = 23,702 Proc. gefunden. Die zweite Versuchsreihe, wobei ebenfalls vier Titrirungen ausgeführt wurden, lieferte 23,65 Proc. Eisenoxydul, die dritte (zwei Titrirungen) 23,672 Proc. und die vierte (vier Titrirungen) 23,69 Proc. Eisenoxydul.

Auf Grundlage dieser vier Versuchsreihen berechnet sich unter der Annahme, dass das wolframsaure Eisenoxydul auf 1 Atom FeO 1 Atom WO_3 enthält, nach dem Ansatz: a Proc. FeO : b Proc. WO_3 = 36 Gewichtstheile (1 Aeq. FeO) : x Gewichtstheile Wolframsäure das

Atomgewicht der letzteren. Durch Subtraction von 3 Aeq. O = 24 ergibt sich dann einfach das Atomgewicht des Wolframs.

	Eisenoxydul.	1 At. Wolframsäure.	1 At. Wolfram.
	23,702 Proc.	115,8935 Proc.	91,8935 Proc.
	23,650 »	116,2199 »	92,2199 »
	23,672 »	116,0783 »	92,0783 »
	23,690 »	115,9603 »	91,9603 »
Mittel:	23,6785 »	116,0380 »	92,0380 »

Das wolframsaure Silberoxyd, welches der Verf. ebenfalls zur Atomgewichtsbestimmung des Wolframs analysirte, stellt derselbe durch Fällen einer Lösung von einfach wolframsaurem Natron mit salpetersaurem Silberoxyd dar. Der amorphe, ins Gelbliche ziehende Niederschlag, der sich, ohne ein milchiges Filtrat zu geben, völlig auswaschen lässt, besteht aus AgO, WO_3. Wenn man bei der Darstellung bei Ausschluss des Tageslichtes oder bei Lampenlicht arbeitet, erhält man nach dem Waschen und Trocknen, zuletzt bei 110° bis 120° C., weisses amorphes wolframsaures Silberoxyd.

Das Salz ist nicht hygroskopisch; es schmilzt noch weit unter Rothgluthhitze zu einer dunkelhyacinthrothen Flüssigkeit, welche zu einer sehr krystallinischen Masse erstarrt. Beim Schmelzen scheidet sich ein unmessbar dünnes, irisirendes Häutchen von metallischem Silber auf der Oberfläche aus; nach dem Verf. wahrscheinlich dadurch, dass nicht absolut jedes Staubpartikelchen beim Waschen u. s. w. abgehalten werden kann. In dem amorphen Silbersalz, welches leichter durch Reagentien zersetzbar ist wie das krystallinische, wurde der Silbergehalt durch Zersetzung mittelst heisser Chlornatriumlösung und Wägen des entstandenen Chlorsilbers bestimmt. Auch durch Zersetzung des Salzes mit kochender Salpetersäure und Titrirung des Silbers mittelst Chlornatriumlösung, hat der Verf. zwei Versuche angestellt, doch erwies sich diese Art der Analyse als eine sehr unangenehme. Sowohl bei der Titrirung als bei der Wägung in den einzelnen Versuchen wurden alle bei solchen Fällen zu beachtenden Vorsichtsmaassregeln angewandt Durch die zwei Titrirbestimmungen wurden 50,013 und 50,021 Proc. Silberoxyd in dem Salze gefunden. Die gewichtsanalytische Prüfung ergab in drei Versuchen den Gehalt zu 50,0064, 50,0176, 50,0296 Proc. Silberoxyd. Aus dem Mittel dieser fünf Bestimmungen berechnet sich daher auf obige Weise das Atomgewicht des Wolframs zu 91,915, während die Analysen des Eisensalzes dasselbe zu 92,038 ergaben. Das Mittel beider Zahlen ist 91,976, wofür der Verf. ohne Bedenken die Zahl 92 glaubt setzen zu können.

Zur Analyse des käuflichen Anilins.

Von

Justus Wolff.

Das Anilin des Handels besteht aus verschiedenen in den mannigfaltigsten Verhältnissen gemengten Körpern und zwar aus:

Anilin, Toluidin, Paranilin, Xylidin, Cumidin mit Spuren von Leukol (Lepidin) und Naphtalidin. Vorherrschend sind darunter Anilin und Toluidin und nur diese beiden Körper verleihen dem käuflichen Anilin seine technische Verwendung.

Durch die Verschiedenheit der quantitativen Verhältnisse beider Körper im käuflichen Produkte ist auch eine qualitative Verschiedenheit des Anilins bedingt und es erstreckt sich diese Differenz sowohl auf quantitative wie qualitative Ausbeute an Farbstoffen.

Für jeden betreffenden Fabrikanten muss es daher von grösstem Interesse sein, die Zusammensetzung seines Anilins zu kennen.

Der beste Weg zu diesem Ziele ist wohl die in der ausgezeichneten Arbeit von H. Stöss in dieser Zeitschrift (1864. Bd. III. pag. 171—175) vorgeschlagene und beschriebene Methode der Destillation und Redestillation. Mittelst der auf diese Art erhaltenen Resultate, welche nur einen Schluss auf relative Qualität zulassen, kann man durch einfache mathematische Formeln die quantitativen Verhältnisse des Toluidins und Anilins im käuflichen Anilin berechnen, wie im Folgenden nachgewiesen werden wird.

Chemisch reines Anilin destillirt bei 182° C. vollständig ab. Das feinste Anilin des Handels, das mir je vorkam, war das von Coupier in Paris, welches aus krystallisirtem Benzin dargestellt ist. Dasselbe gibt bei 183° Celsius 90 Proc. ab, von 183—185° noch 8 Proc., kommt also dem chemisch reinen Anilin sehr nahe.

Toluidin siedet bei 198° C. —

Der mittlere Siedepunkt eines Gemisches von 1 Theil Anilin und 1 Thl. Toluidin muss bei zwei so sehr ähnlichen Körpern die arith-

metische Mitte zwischen 182 und 198° Celsius sein, also gleich $\frac{182 + 198}{2} = 190°$; d. h. es wird diess der mittlere constante Siedepunkt eines solchen Gemisches sein.

Ich stellte mir eine Mischung von 50 Grm. Anilin mit 50 Grm. Toluidin dar und erhitzte dieselbe. Von 182° C. an begann die Destillation. Die Temperatur blieb eine Zeitlang 183,5° und während dieser Zeit destillirten 5 Grm. über.

Von da stieg der Siedepunkt auf 187,5°, auf welchem Punkte die Temperatur lange stehen blieb und dabei destillirten 45 Grm. über. Nachdem 45 Grm. übergegangen waren, stieg der Siedepunkt auf 192,5, wobei wieder 45 Grm. abgingen; von da an destillirten zwischen 195 und 198 d. h. bei 196,5° wieder 5 Gramm ab, während in der Retorte eine Spur zurückblieb.

Die Resultate dieser Operation lassen sich in folgender Tabelle zusammenfassen:

a)	Von	182—185	also bei	183,5	gingen über	5	Grm.;
	»	185—190	» »	187,5	» »	45	»
	»	190—195	» »	192,5	» »	45	»
	»	195—198	» »	196,5	» »	5	»

Wir sehen also daraus, dass die eine Hälfte unter 190° und die andere Hälfte über 190° abdestillirte, dass also 190° der mittlere Siedepunkt ist.

Hat man ein Gemisch von 1 Theil Anilin und 2 Theilen Toluidin, so wird der mittlere Siedepunkt gleich sein der Summe vom einfachen Siedepunkte des Anilins und dem doppelten Siedepunkte des Toluidins, dividirt durch die Anzahl der Summanden, also in diesem Falle ist der Siedepunkt $S = \frac{182 + 2 \times 198}{3} = 192,666°$.

Ein Gemisch, welches ich mir aus 66,66 Thln. Toluidin und 33,3 Thln. Anilin darstellte, zeigte folgendes Verhalten:

b)	Von	185°—190°	also bei	187,5°	gingen über	18	Proc.
	»	190°—195°	» »	192,5°	» »	60	»
	»	195°—198°	» »	196,5°	» »	22	»

Ein Gemisch von 1 Theil Anilin und x Theilen Toluidin wird daher einen Siedepunkt besitzen, der gleich ist der Summe vom einfachen Siedepunkte des Anilins und dem x-fachen Siedepunkte des Toluidins dividirt durch x + 1: also:

$$\text{Siedepunkt } S = \frac{182 + 198 \cdot x}{x + 1} = \text{(Formel I.)},$$

worin x anzeigt, wie viel mal mehr Toluidin im Gemische enthalten ist als Anilin.

Aus dieser Formel erhält man durch Transformation folgende:

$$x = \frac{S - 182}{198 - S} \text{ (Formel II.).}$$

Durch die Formeln I. und II. ist es uns nun möglich für jede beliebige Mischung den mittleren Siedepunkt zu bestimmen und aus den Quantitäten, welche bei der Destillation einer Mischung von Anilin und Toluidin von je 5° zu 5° (bei den constanten Siedepunkten) übergehen, das quantitative Verhältniss der einzelnen Bestandtheile zu berechnen.

Auch zeigt uns die Formel II. an, dass das Verhältniss des Anilins zum Toluidin bei gleichem Destillationsgrade der Mischung immer dasselbe ist, und es ist also möglich diese Verhältnisse für jeden constanten Siedepunkt festzustellen.

Denn, um das Verhältniss in einem Gemische zu finden, welches bei 183,5° Celsius vollständig abdestillirt, hat man:

$$x = \frac{S - 182}{198 - S} = \frac{183{,}5 - 182}{198 - 183{,}5} = \frac{1{,}5}{14{,}5} = 0{,}1034\ldots$$

Also verhält sich darin das Anilin zum Toluidin wie:

1 : 0,1034 . . . oder ungefähr wie 10 : 1.

Für Anilin, welches bei 187,5° oder zwischen 185 und 190° vollständig abdestillirt, hat man:

$$x = \frac{187{,}5 - 182}{198 - 187{,}5} = \frac{5{,}5}{10{,}5} = 0{,}52 \text{ d. h.}$$

in demjenigen Antheil, welcher zwischen 185—190° abdestillirt, verhält sich das Anilin zum Toluidin wie:

1 : 0,52 oder ca. wie 2 : 1.

Ebenso findet man bei 192,5° das Verhältniss ungefähr wie:

1 : 2

und bei 196,5 dasselbe wie:

1 : 10.

Diese Resultate sind übersichtlich in folgender Tabelle dargestellt:

Derjenige Antheil, welcher überdestillirt:

von	182°—185°	oder bei	183,5°	enthält	$^{10}/_{11}$	Anilin und	$^{1}/_{11}$	Toluidin
»	185°—190°	» »	187,5°	»	$^{2}/_{3}$	» »	$^{1}/_{3}$	»
»	190°—195°	» »	192.5°	»	$^{1}/_{3}$	» »	$^{2}/_{3}$	»
»	195°—198°	» »	196,5°	»	$^{1}/_{11}$	» »	$^{10}/_{11}$	»

Setzen wir diese Werthe in unsere Analyse a) ein, so finden wir:

Von 182°—185° gingen über 5 Grm. und von diesen waren $^{10}/_{11}$ also: 4,5454 . . . Grm. Anilin und $^{1}/_{11}$ also 0,4545 . . . . Grm.

metische Mitte zwischen 182 und 198° Celsius sein, also gleich $\frac{182 + 198}{2} = 190°$; d. h. es wird diess der mittlere constante Siedepunkt eines solchen Gemisches sein.

Ich stellte mir eine Mischung von 50 Grm. Anilin mit 50 Grm. Toluidin dar und erhitzte dieselbe. Von 182° C. an begann die Destillation. Die Temperatur blieb eine Zeitlang 183,5° und während dieser Zeit destillirten 5 Grm. über.

Von da stieg der Siedepunkt auf 187,5°, auf welchem Punkte die Temperatur lange stehen blieb und dabei destillirten 45 Grm. über. Nachdem 45 Grm. übergegangen waren, stieg der Siedepunkt auf 192,5, wobei wieder 45 Grm. abgingen; von da an destillirten zwischen 195 und 198 d. h. bei 196,5° wieder 5 Gramm ab, während in der Retorte eine Spur zurückblieb.

Die Resultate dieser Operation lassen sich in folgender Tabelle zusammenfassen:

a)	Von	182—185	also bei	183,5	gingen über	5	Grm.;
	»	185—190	» »	187,5	» »	45	»
	»	190—195	» »	192,5	» »	45	»
	»	195—198	» »	196,5	» »	5	»

Wir sehen also daraus, dass die eine Hälfte unter 190° und die andere Hälfte über 190° abdestillirte, dass also 190° der mittlere Siedepunkt ist.

Hat man ein Gemisch von 1 Theil Anilin und 2 Theilen Toluidin, so wird der mittlere Siedepunkt gleich sein der Summe vom einfachen Siedepunkte des Anilins und dem doppelten Siedepunkte des Toluidins, dividirt durch die Anzahl der Summanden, also in diesem Falle ist der Siedepunkt $S = \frac{182 + 2 \times 198}{3} = 192,666°$.

Ein Gemisch, welches ich mir aus 66,66 Thln. Toluidin und 33,3 Thln. Anilin darstellte, zeigte folgendes Verhalten:

b)	Von	185°—190°	also bei	187,5°	gingen über	18	Proc.
	»	190°—195°	» »	192,5°	» »	60	»
	»	195°—198°	» »	196,5°	» »	22	»

Ein Gemisch von 1 Theil Anilin und x Theilen Toluidin wird daher einen Siedepunkt besitzen, der gleich ist der Summe vom einfachen Siedepunkte des Anilins und dem x-fachen Siedepunkte des Toluidins dividirt durch x + 1: also:

$$\text{Siedepunkt } S = \frac{182 + 198 \cdot x}{x + 1} = \text{(Formel I.)},$$

worin x anzeigt, wie viel mal mehr Toluidin im Gemische enthalten ist als Anilin.

Aus dieser Formel erhält man durch Transformation folgende:

$$x = \frac{S - 182}{198 - S} \text{ (Formel II.)}.$$

Durch die Formeln I. und II. ist es uns nun möglich für jede beliebige Mischung den mittleren Siedepunkt zu bestimmen und aus den Quantitäten, welche bei der Destillation einer Mischung von Anilin und Toluidin von je 5° zu 5° (bei den constanten Siedepunkten) übergehen, das quantitative Verhältniss der einzelnen Bestandtheile zu berechnen.

Auch zeigt uns die Formel II. an, dass das Verhältniss des Anilins zum Toluidin bei gleichem Destillationsgrade der Mischung immer dasselbe ist, und es ist also möglich diese Verhältnisse für jeden constanten Siedepunkt festzustellen.

Denn, um das Verhältniss in einem Gemische zu finden, welches bei 183,5° Celsius vollständig abdestillirt, hat man:

$$x = \frac{S - 182}{198 - S} = \frac{183{,}5 - 182}{198 - 183{,}5} = \frac{1{,}5}{14.5} = 0{,}1034 \ldots$$

Also verhält sich darin das Anilin zum Toluidin wie:

1 : 0,1034 . . . oder ungefähr wie 10 : 1.

Für Anilin, welches bei 187,5° oder zwischen 185 und 190° vollständig abdestillirt, hat man:

$$x = \frac{187{,}5 - 182}{198 - 187{,}5} = \frac{5{,}5}{10{,}5} = 0{,}52 \text{ d. h.}$$

in demjenigen Antheil, welcher zwischen 185—190° abdestillirt, verhält sich das Anilin zum Toluidin wie:

1 : 0,52 oder ca. wie 2 : 1.

Ebenso findet man bei 192,5° das Verhältniss ungefähr wie:

1 : 2

und bei 196,5 dasselbe wie:

1 : 10.

Diese Resultate sind übersichtlich in folgender Tabelle dargestellt:

Derjenige Antheil, welcher überdestillirt:

von	182°—185°	oder	bei 183,5°	enthält	$^{10}/_{11}$	Anilin und	$^{1}/_{11}$	Toluidin
»	185°—190°	»	» 187,5°	»	$^{2}/_{3}$	» »	$^{1}/_{3}$	»
»	190°—195°	»	» 192,5°	»	$^{1}/_{3}$	» »	$^{2}/_{3}$	»
»	195°—198°	»	» 196,5°	»	$^{1}/_{11}$	» »	$^{10}/_{11}$	»

Setzen wir diese Werthe in unsere Analyse a) ein, so finden wir:

Von 182°—185° gingen über 5 Grm. und von diesen waren $^{10}/_{11}$ also: 4,5454 . . . Grm. Anilin und $^{1}/_{11}$ also 0,4545 . . . . Grm.

Toluidin. Zwischen 185° und 190° destillirten ab 45 Grm., von welchen $^2/_3$ also 30 Grm. Anilin und $^1/_3$ also 15 Grm. Toluidin sind. Ebenso 45 Grm. von 190—195°, von welchen $^1/_3$ oder 15 Grm. Anilin und $^2/_3$ oder 30 Grm. Toluidin sind.

Von 195°—198° destillirten über 5 Grm. und von diesen sind $^1/_{11}$ = 0,4545 . . . Anilin und $^{10}/_{11}$ = 4,5454 . . . . Grm. Toluidin. Auf diese Art liefert diese Analyse alsdann folgende Resultate:

			Anilin.		Toluidin.	
Bei 183,5°	destillirten ab:	5 Grm.	4,5454 ...	Proc.	0,4545	Proc.
» 187,5°	» »	45 »	30,0000 »	»	15,0000 »	»
» 192,5°	» »	45 »	15,0000 »	»	30,0000 »	»
» 196,5°	» »	5 »	0,4545 »	»	4,5454 »	»
Es enthalten demnach		100 Grm.	49,9999 Grm.		49,9999 Grm.	

Also besteht ein solches Anilin aus gleichen Theilen Anilin und Toluidin.

Ebenso lässt sich unsere Analyse b) ausführen und gibt folgende Resultate:

				Anilin.	Toluidin.
Zwischen 185—190°	od. bei 187,5°	gingen über:	18% =	12% und	6%
» 190—195°	» » 192,5°	» »	60% =	20% »	40%
» 195—198°	» » 196,5°	» »	22% =	2% »	20%
Es enthält demnach ein solches Anilin				34% »	66%

Die Mischung bestand also so ziemlich genau aus 2 Thln. Toluidin und 1 Thl. Anilin.

Aus diesen beiden Beispielen ist die Art und Weise, nach der man die Quantitäten des Anilins und Toluidins in der käuflichen Waare bestimmt, sehr leicht ersichtlich. —

Nun kommen aber auch manchmal Aniline im Handel vor mit abnormen constanten Siedepunkten.

Während ich z. B. schon mehrere Aniline selbst dargestellt hatte, welche bei 183,5° constant siedeten, erhielt ich einmal ein anderes, welches bei 184,5° vollkommen abdestillirte.

In einem solchen Falle muss man die Formel II. zu Hülfe nehmen und für S den Werth 184,5° einsetzen. Also:

$$x = \frac{S - 182}{198 - S} = \frac{184,5 - 182}{198 - 184,5} = \frac{2,5}{13,5} = 0,185.$$

Also verhält sich das Anilin in dieser Waare zum Toluidin, wie 1 : 0,185 oder der Toluidingehalt verhält sich zur ganzen Masse wie 0,185 : 1,185 oder wie 15,6 : 100; also enthielt dieses Anilin noch 15,6 Proc. Toluidin. So muss man das feinste **Coupier'sche** Anilin,

welches 90 Proc. bei 183° und 8 Proc. von 183—185° abgab, folgendermaassen berechnen:

$$\text{Toluidingehalt bei } 183^\circ = \frac{S_1 - 182}{198 - S_1} = \frac{183 - 182}{198 - 183} = \frac{1}{15} = 6 \text{ Proc.}$$

$$\text{Toluidingehalt bei } 183-185^\circ \text{ oder bei } 184^\circ = \frac{S_2 - 182}{198 - S_2}$$

$$= \frac{184 - 182}{198 - 184} = \frac{1}{7} = 1{,}143 \text{ Proc.}$$

Also enthält ein solches Anilin: 92,857 Proc. Anilin und 7,143 Procent Toluidin.

Noch muss ich erwähnen, dass man zwar den mittleren Siedepunkt einer Mischung von vornherein wohl bestimmen kann, es aber unmöglich ist, diejenige Quantität der Mischung, welche bei jedem einzelnen constanten Siedepunkte oder zwischen oben angegebenen Graden übergeht, aus dem quantitativen Verhältnisse des Anilins zum Toluidin von vorne herein zu bestimmen.

Diese Quantitäten sind innerhalb gewisser Grenzen sehr variabel und scheinen hauptsächlich von der mehr oder weniger innigen Vermischung des Toluidins mit dem Anilin abzuhängen.

Friedensau bei Ludwigshafen im August 1867.

Ueber die Erkennung von Anilin neben Toluidin.

Von

A. Rosenstiehl.

Von der Société industrielle de Mulhouse beauftragt, ein Gutachten über die Natur des von dem Fabrikanten Coupier in Poissy neuerdings in den Handel gebrachten und mit dem Namen „rouge de toluène“ belegten, eigenthümlichen rothen Farbstoffes abzugeben, war ich veranlasst mich nach einem Mittel umzusehen, welches die Anwesenheit oder Abwesenheit von Anilin in dem von Coupier zur Fabrication des neuen Roth's verwendeten flüssigen Toluidin mit Bestimmtheit nachzuweisen gestattete.

Als charakteristisch für Anilin ist schon seit langer Zeit die blaue Färbung bekannt, die es bei Anwendung von Chlorkalk annimmt. Da

Toluidin sich unter gleichen Umständen nur braungelb färbt, so würde diese Reaction ohne Weiteres ganz geeignet sein, mit Toluidin gemengtes Anilin zu erkennen, wenn nicht die bei Einwirkung von Chlorkalk auf Toluidin sich bildenden braunen Stoffe das Blau des Anilins gänzlich verdeckten.

Um diesen Uebelstand zu beseitigen und die Reaction brauchbar zu machen, versuchte ich die unter dem Einflusse des Chlorkalkes aus beiden Basen entstehenden verschiedenen Produkte durch Aether zu trennen.

Es gelang mir diess nicht nur vollkommen, sondern ich fand dabei auch, dass die Anilinreaction, die von jeher als äusserst vergänglich bezeichnet worden war, bei Anwendung von Aether bedeutend an Stabilität und Empfindlichkeit gewinnt.

Der Aether löst nämlich nicht nur die braunen, aus Toluidin entstehenden Stoffe auf, sondern ebenso auch die harzigen Körper, welche bei weiterer Einwirkung von Chlorkalk auf Anilin entstehen und welche die zuerst aufgetretene schöne Farbenreaction so rasch wieder gänzlich verdecken. Auf Grund verschiedener vergleichender, von mir selbst und von meinem Assistenten, Hrn. C. Clemm, angestellter Versuche, erscheint mir nun folgendes Verfahren als das einfachste und sicherste, um selbst die kleinsten Mengen von Anilin noch neben Toluidin nachweisen zu können.

Man löse die zu prüfende Base — nur auf die Base ist die Methode anwendbar — in Aether auf, füge das gleiche Volum Wasser und dann tropfenweise Chlorkalklösung zu. Jeder Tropfen bringt in der wässerigen Flüssigkeit eine braune Trübung hervor, die beim Umschütteln sich in dem Aether löst, so dass dann die blaue Färbung der wässerigen Schicht hervortritt. Man fahre fort mit dem Zusatze von Chlorkalk, bis die Intensität des Blau nicht mehr zunimmt. Für 1 Gramm Alkaloïd sind beispielsweise die günstigsten Verhältnisse: 10 CC. Aether, 10 CC. Wasser und 5 CC. Chlorkalklösung von 1,055 spec. Gewicht (8° Bé), wie sie im Handel vorkommt.

Ein auf diese Weise behandeltes Gemisch von 1 Grm. reinem krystallisirtem Toluidin und 1 Mgrm. Anilin (also $^1/_{10}$ Proc. Anilin) lieferte 20 CC. blaugefärbte wässerige Flüssigkeit. — Die Intensität der Färbung, durch eine Schicht von 22 Mm. Dicke gesehen, entsprach der neunten Nuance der Chevreul'schen chromatischen Tonleiter des reinen Blau (Gamme chromatique de Chevreul, Bleu pur No. 9).

Man kann nach diesem Verfahren die Menge des Anilins in Gemischen von Anilin und Toluidin selbst annähernd quantitativ bestim-

men, indem man so lange mit gemessenen Mengen von Wasser verdünnt, bis die Intensität des Blau einen gewissen als Basis der Vergleichung angenommenen Punkt erreicht hat.

Mühlhausen, den 8. August 1867.

Ueber die Löslichkeit und die Bestimmung des Chinins.

Von

Fausto Sestini*).

1. Löslichkeit des Chinins in Wasser.

Ein holländischer Chemiker E. A. van der Burg machte in seiner vor jetzt zwei Jahren veröffentlichten schätzbaren Arbeit über die China-Alkaloïde **) die Chemiker darauf aufmerksam, wie auseinander gehend die Zahlenangaben der verschiedenen Autoren in Betreff der Löslichkeit des Chinins in Wasser seien, und erwähnte, dass — während in dem Handwörterbuch (II. Band S. 159) angegeben wird, das Chininhydrat bedürfe zur Lösung 400 Theile kalten und 250 Theile siedenden Wassers — van Heijningen dagegen (Scheik. Onderzoekingen Th. V., S. 250) sagt, bei 10° C. löse sich ein Theil in 830 Theilen Wassers auf, und bei der Siedehitze in 200 Theilen, — und Gerhardt (Traité de Chimie organique Th. IV. pag. 109) seinerseits behauptet, das Chinin löse sich in 350 Theilen kalten und 400 Theilen siedenden Wassers.

Die Verschiedenheit wird noch augenscheinlicher, wenn man die mannigfachen Löslichkeitscoëfficienten einander gegenüberstellt, welche Löwig, Weltzien, Pelouze und Fremy u. s. w. dem Chinin beilegen; und darum benutzte ich sehr gern die günstige Gelegenheit, welche mir die Analyse einiger Chininsalze vor Kurzem darbot, um die Löslichkeit des Chinins in Wasser auf's Neue zu bestimmen.

Versuch a). In eine Flasche mit eingeschliffenem Stopfen wurden 5 Grm. reines und gepulvertes Chininhydrat mit 250 CC. destillirten Wassers gegeben; dieselbe wurde sodann an einen Ort gebracht, der

---

*) Aus dem italienischen Manuscripte übersetzt von der Redaction.

**) Diese Zeitschr. Bd. 4, p. 273 ff.

nur geringem Temperaturwechsel ausgesetzt war, und zwei oder dreimal am Tage stark geschüttelt. — Nach vier Wochen hinterliessen 100 CC. der filtrirten Flüssigkeit, bei 20° C. genommen, mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln verdampft, einen Rückstand von Chinin, der — bei 100° C. getrocknet — 0,050 Grm. wog. — Nach sechs Wochen erhielt man beim Verdampfen von 100 CC. Lösung, die bei 20° C. gemessen wurden, einen Rückstand von 0,059 Grm. Chinin bei 100° C. getrocknet.

Versuch b). Als ein identischer Versuch mit 5 Grm. ganz reinem Chininhydrat in gallertartigem Zustande und 250 CC. Wasser angestellt wurde, ergab sich Folgendes: in einer Woche lösten 100 CC. Wasser (bei 20° C.) 0,038 Chinin nach dem Trocknen bei 100° C. gewogen; — in vier Wochen löste dasselbe Volumen Wasser 0,060 Gramm Chinin wasserfrei gewogen.

Versuch c). Eine wässerige Chininlösung, welche in 100 CC. 0,043 Grm. wasserfreies Chinin enthielt, lieferte, mit 2 oder 3 Grm. krystallisirten Chininhydrats in Berührung gebracht und oft geschüttelt, nach einem Monat bei dem Eindampfen von 100 CC. Flüssigkeit einen vollkommen weissen Rückstand, der bei 100° C. getrocknet 0,0605 Gramm wog.

Versuch d). 250 CC. wässerige und beim Sieden gesättigte Chininlösung setzte beim Erkalten 0,169 Grm. Chinin (wasserfrei gewogen) ab, und beim Verdampfen der Mutterlauge wurden 0,108 Grm. wasserfreies Chinin erhalten. Im Ganzen hatten also 250 CC. siedenden Wassers 0,277 Grm. wasserfreies Chinin gelöst, oder 1,108 Gramm Chinin per Liter.

Die grösste Menge Chinin, welche sich in 100 CC. Wasser bei 20° C. löste, betrug:

Versuch a) — 0,059 Grm.
» b) — 0,060 »
» c) — 0,0605 » ;

man kann daher annehmen, dass 1 Liter Wasser bei 20° C. auflöst 0,6 Grm. wasserfreies Chinin, was 0,7002 Grm. Chininhydrat mit 3 Molecülen Wasser (= $3\,H_2O$) entspricht: und also daraus folgern, dass
1 Grm. wasserfreies Chinin sich in 1667 CC. Wasser bei 20° C. löst
1 » Chininhydrat mit 3 (H_2O) » 1428 » » » » » ».

Die Menge des wasserfreien Chinins, welche sich in siedendem Wasser löste, betrug 1,108 Grm. für 1 Liter; oder
1 Grm. wasserfreies Chinin löst sich in 902,5 CC. Wasser von 100° C.
1 Grm. Chininhydrat mit 3 (H_2O) » » 773,4 » » » » ».

Die Vorsichtsmaassregeln, welche angewandt wurden um ganz reines Chinin zu erhalten, und die Uebereinstimmung der bei den oben beschriebenen Versuchen erhaltenen Zahlen vergewissern mich von der Genauigkeit der erhaltenen Resultate.

2. Wird die Löslichkeit des Chinins in Wasser durch Alkalien begünstigt oder beeinträchtigt?

Um diese Frage zu entscheiden nahm ich erst meine Zuflucht zu den Büchern und dann zu dem Versuche. Aus den Büchern erfuhr ich gar wenig, weil, was man in dem einen findet, mit dem nicht stimmt, was in dem andern geschrieben steht, — und es, auch wenn man sich an die bewährtesten Autoren hält, nicht möglich ist über den fraglichen Gegenstand zur Klarheit zu gelangen.

Berzelius nämlich sagt: „Aetzammoniak und kohlensaures Ammoniak lösen mehr Chinin als reines Wasser, während die Lösungen fester Alkalien nichts davon aufnehmen.“ (Traité de Chimie. Paris 1850. pag. 84).

v. Liebig dagegen drückt sich so aus: „Die (Chinin)-Lösung hat eine alkalische Reaction; die concentrirten Alkalien fällen das Chinin.“ (Chimie organique pag. 572. Bruxelles 1843.)

Löwig endlich behauptet: „Das Chinin löst sich in Kalkwasser, in Ammoniak und in Kalilauge, aber nicht in Natronlauge.“ (Grundriss der organischen Chemie von Dr. Carl Löwig S. 375. Braunschweig 1852).

Das ist es, was man aus den Büchern erfahren kann, sehen wir was der Versuch lehrt.

Versuch a). 1 Grm. reines wasserfreies gepulvertes Chinin ward mit 50 CC. einer Lauge, die 1 Grm. Aetzkali enthielt, übergossen, die Flüssigkeit häufig geschüttelt, und nach einer halben Stunde ein kleiner Theil davon abfiltrirt. Das Filtrat übersättigte man mit Chlorwasserstoffsäure und behandelte dann die Flüssigkeit mit Chlorwasser und Ammoniak; es trat eine intensiv grüne Färbung ein.

Versuch b). Nachdem eine Lauge aus 1 Theile Aetzkali und 5 Theilen Wasser bereitet worden war, wurde derselben wiederholt bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wässerige Chininlösung zugesetzt; es entstand dabei nicht die allermindeste Trübung der Flüssigkeit.

Versuch c). Nach Bereitung einer andern Lauge aus 1 Theil Aetznatron und 5 Thln. Wasser wurden derselben 6 oder 8 CC. gesättigte wässerige Chininlösung zugesetzt, und augenblicklich oder fast

augenblicklich sah man eine Trübung sich bilden und dann einen weissen Niederschlag; goss man mehr Chininlösung zu, so vermehrte sich der Niederchlag, aber bei dem Zusatze von destillirtem Wasser oder von gesättigter Chininlösung im Ueberschusse verschwand der vorher gebildete Niederschlag gänzlich. Die trübe Flüssigkeit wird auch klar, wenn man sie nur erwärmt; aber beim Erkalten trübt sie sich wieder.

Versuch d). Eine dritte aus 5 Theilen Aetzkali und 5 Theilen Wasser bereitete Lauge trübte sich und gab dann einen schwachen Niederschlag bei Zusatz von 15 oder 20 CC. gesättigter Chininlösung; aber die Flüssigkeit ward leicht wieder klar, wenn man eine mässige Menge Wasser oder einen Ueberschuss wässeriger Chininlösung zugoss.

Aus den Ergebnissen dieser Versuche lässt sich folgern: 1. dass die nicht sehr concentrirten alkalischen Lösungen das Chinin ziemlich gut lösen; 2. dass die alkalischen Oxyde die Löslichkeit des Chinins in Wasser beeinträchtigen, aber Natron weit mehr als Kali, so dass eine Lauge, die $^1/_6$ ihres Gewichtes Natron enthält das Chinin gar nicht löst.

Manche glauben, dass die Alkalien das Chinin fällen können, weil sie dieser organischen Base das Lösungsmittel entziehen, aber das scheint mir nicht zulässig: da ja, wenn diess wirklich der Fall wäre, das Kali das Chinin besser fällen müsste als das Natron, und es findet gerade das Umgekehrte statt. Ich bin sehr geneigt zu glauben, dass das Chinin unter den angegebenen Umständen sich mit den alkalischen Oxyden verbindet und in der Kälte wenig lösliche Verbindungen bildet. In dieser Meinung bestärken mich die chemischen Verbindungen, welche einige organische Substanzen, unter denen ich das Phenylformamid anführen will, mit den ätzenden Alkalien eingehen. Wenn man diesem eine concentrirte Natronlauge zusetzt, so bildet sich eine krystallinische Verbindung, welche sich fast augenblicklich absetzt.

3. Bestimmung des Chinins.

Die genaue Bestimmung des Chinins ist weit schwieriger und langwieriger als man gewöhnlich annimmt. In der That habe ich das Alkaloïd weder mit Ammoniak noch mit Aetzkali vollständig fällen können, weil, auch wenn ich mit aller möglichen Vorsicht verfuhr, immer ein nicht geringer Theil der organischen Base in der Flüssigkeit gelöst blieb; und auch wenn ich Kalk und dann Alkohol anwandte, ist es mir nicht gelungen ein befriedigendes Resultat zu erlangen. Wendet man ein kohlensaures Alkali an, so ist die Fällung weit entfernt

vollständig zu sein, und es finden in Folge dessen erhebliche Verluste statt.

Um das Chinin vollständig von dem neutralen kohlensauren Natron zu trennen, ist es sehr angemessen die mit einem geringen Ueberschusse des Lösungsmittels alkalisch gemachte Flüssigkeit bis zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand mit Wasser aufzunehmen, die ungelöste Substanz auf einem Filter zu sammeln, auszuwaschen und dann aus den Waschwassern das darin gelöste Chinin vermittelst Alkohols auszuziehen.

Nachdem ich diess vorausgeschickt, gebe ich im Folgenden eine genaue Beschreibung des Weges, den ich einschlagen musste um die arseniksauren Chininsalze zu analysiren, deren Studium Veranlassung zu diesen Untersuchungen gegeben hat. — Nachdem ich das Alkaloïdsalz in mit 3 bis 4 Tropfen Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst hatte, setzte ich der Lösung neutrales kohlensaures Natron zu bis sie schwach alkalisch wurde, verdampfte die Flüssigkeit bei gelinder Wärme und nahm den Rückstand mit Wasser auf, die weisse und unlösliche Substanz suchte ich in kleine Theilchen zu zertheilen, indem ich sie mit dem Glasstäbchen an die Wände des Gefässes andrückte. Nach mehreren Stunden filtrirte ich die Flüssigkeit, nachdem ich die auf einem doppelten Papierfilter gesammelte Substanz mit mässig erwärmtem Wasser ausgewaschen bis das Waschwasser nicht nur nicht mehr alkalisch war, sondern mit salpetersaurem Silber in keiner Weise mehr reagirte. Darauf wurde das von der anhängenden Flüssigkeit befreite Chinin bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Das mit den Waschwassern wieder vereinigte Filtrat wurde zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, der alles Chinin, welches vorher in Lösung geblieben war, und nur eine sehr geringe Menge mineralische Substanz auszog. Nachdem die weingeistige Lösung filtrirt, das Gefäss und das Filter mit rectificirtem Weingeiste ausgewaschen und die gesammte Flüssigkeit in einer grossen Platinschale abgedampft worden, ward der bei 100° C. getrocknete Rückstand gewogen, und dann der Calcination unterworfen, um aus dem Gewichtsverluste die Menge des darin enthalten gewesenen Chinins kennen zu lernen, welche der andern, vorher gewogenen Menge zugefügt wurde.

Der Theil des Alkaloïds, welcher durch Alkohol aus den Waschwassern ausgezogen wurde, wechselte je nach dem das Volumen des angewandten Wassers kleiner oder grösser war, und belief sich in einem Falle bis auf $^1/_5$ der Gesammtmenge.

Die folgenden Versuche beweisen zur Evidenz die Genauigkeit des von mir zur Bestimmung des Chinins befolgten Verfahrens.

I. Arseniato Di-Chininico (basisch arsensaures Chinin) mit 8 $H_2\Theta$ = 2 ($C_{20}H_{24}N_2\Theta_2$), $As\Theta_4H_3 + 8H_2\Theta$. 0,750 Grm. lufttrocknen Salzes gab 0,520 Grm. wasserfreies Chinin.

II. Arseniato Di-Chininico (basisch arsensaures Chinin) mit 6 $H_2\Theta$ = 2 ($C_{20}H_{24}N_2\Theta_2$), $As\Theta_4H_3 + 6\,H_2\Theta$. 0,302 Grm. lufttrocknen Salzes gaben 0,216 Grm. Chinin.

III. Arseniato Mono-Chininico (einfach arsensaures Chinin*)) = $C_{20}H_{24}N_2\Theta_2$, $As\Theta_4H_3 + 2\,H_2\Theta$.

a) 0,567 Grm. Salz lieferten 0,346 Grm. wasserfreien Chinins.

b) 0,315 Grm. Salz lieferten 0,203 Grm. wasserfreien Chinins.

Versuch I.		Versuch II.		Versuch III.	
Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.
69,33	69,38	71,52	72,16	64,55—64,40	64,54

4. Bemerkungen über die Darstellung des reinen Chinins.

Um Chinin darzustellen fällt man bekanntlich die schwefelsaure Chininlösung mit Ammoniak; aber es wird nicht von Allen beachtet, dass, wenn man ein ganz reines Produkt erhalten will, man das gefällte Alkaloïd mit einer solchen Menge Wasser auswaschen muss, dass eine mässige Menge des Niederschlags sich löst und in den Waschwassern verloren geht. Dieser Umstand war der scharfsichtigen Aufmerksamkeit von Berzelius nicht entgangen, welcher empfahl mit dem Auswaschen des Chinins nicht zu lange fortzufahren, und vorschlug bei der Bereitung im Grossen das Chinin aus den mit etwas Säure ver-

*) Diese Verbindung erhielt ich, indem ich 14,2 Th. wasserfreien Chinins und 32,4 Th. Arseniksäure in 300 Th. Alkohol löste, die Lösung bis zur Hälfte einengte und dann das Salz an einem lauwarmen Orte krystallisiren liess. Die ersten Krystalle, welche sich absetzen, muss man entfernen, weil sie mit basisch arsensaurem Chinin vermischt sind. Diess neue Salz krystallisirt in dünnen und kleinen Prismen, die eine schiefe Basis zu haben scheinen; sie haben eine saure Reaction, lösen sich im Wasser besser als basisch arsensaures Chinin und bilden mit salpetersaurem Silber erst einen röthlich weissen Niederschlag, der bei einem mässigen weiteren Zusatz des Fällungsmittels dunkelroth wird.

setzten und durch Abdampfen concentrirten Waschwassern wieder niederzuschlagen. Die Fabricanten von chemisch-pharmaceutischen Producten scheinen die Lehren von Berzelius nicht ausser Acht zu lassen; ob sie das Chinin aus den Waschwassern niederschlagen weiss ich nicht, aber es ist gewiss, dass sie (ich spreche im Allgemeinen) den Niederschlag sehr wenig auswaschen; und als ich letzthin das von einigen renommirten ausländischen Fabriken in den Handel gebrachte Chinin untersuchte, fand ich, dass es eine ziemlich erhebliche Menge Schwefelsäure als schwefelsaures Salz enthielt. Die Schwierigkeit, welche es hat aus dem gefällten Chinin alle Schwefelsäure durch Waschen mit Wasser zu entfernen, lässt glauben, dass sich durch die Wirkung des Ammoniaks auf das schwefelsaure Chinin ein schwerlösliches basisches Salz bilde, welches die constante Verunreinigung des käuflichen Chinins ausmachen würde.

Da ich, wie oben gesagt, erkannt habe, dass das Natron das Chinin besser fällt, als die andern Alkalien, so bediene ich mich bei der Darstellung des reinen Alkaloïds des Natrons statt des Ammoniaks; und um alle Schwefelsäure (oder das basische schwefelsaure Salz) zu entfernen, wasche ich aus bis das concentrirte Waschwasser mit Chlorbaryum gar keine Reaction mehr zeigt. Wenn man so verfährt, erhält man eine grosse Menge Wasser, aus welchem man das Chinin abscheidet, indem man es nach Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak zur Trockne verdampft und dann den Rückstand mit rectificirtem Weingeiste behandelt, welcher das Chinin löst und das kohlensaure Natron zurücklässt.

Zuletzt will ich noch auf einen, übrigens unerheblichen, Uebelstand aufmerksam machen, der bei dem Auswaschen des mittelst Aetznatrons gefällten Chinins oft eintritt. Wenn man den voluminösen weissen Niederschlag auf's Filter bringt, so geht die Flüssigkeit klar durch; aber sobald man anfängt mit Wasser auszuwaschen, wird die Flüssigkeit trübe, und, wie es mir scheint, geschieht diess desshalb, weil das zum Behufe des Auswaschens zugesetzte reine Wasser sogleich das Chininhydrat löst. Kommt diese Lösung mit der Mutterlauge in Berührung, so wird das Alkaloïd auf's Neue durch das Natron gefällt.

Aufschliessung der Silicate mit Fluorammonium, in Fällen, in denen auf Alkalien Rücksicht genommen werden soll.

Von

Prof. Dr. **Robert Hoffmann** in Prag.

Die Aufschliessung von durch Säuren unzersetzbaren Silicaten, in Fällen, in denen auf Alkalien Rücksicht genommen werden soll, hat bekanntlich nicht geringe Schwierigkeiten, und alle die in dieser Beziehung in Vorschlag gebrachten Methoden lassen sehr viel zu wünschen übrig. So verlangt das Aufschliessen mit kohlensaurem Kalk oder Baryt eine sehr bedeutende Hitze, die hervorzubringen eben nicht in jedem Laboratorium möglich ist. Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass es mir nie gelungen 1 Theil Silicat mit 0,8 Theilen kohlensaurem Baryt bei mässiger Glühhitze zum Schmelzen zu bringen, wie Deville angibt. Bei gleichen Gewichten von kohlensaurem Baryt und Silicat war immer 2—3-stündiges sehr heftiges Glühen in einem sehr guten Windofen erforderlich. Nebstdem hat diese Aufschliessung bei grossen Mengen von kohlensaurem Baryt eine immerhin mögliche Austreibung der Alkalien durch das sich bildende Baryumoxyd gegen sich. Eine Zugabe von Chlorbaryum zum kohlensauren Baryt, wie Smith anempfohlen, erscheint desshalb nicht rathsam, weil sich beim Schmelzen Chloralkalimetalle bilden, welche bei hoher Hitze flüchtig sind. Aus gleichem Grunde erscheint die Zugabe von Salmiak beim Aufschliessen mit kohlensaurem Kalke verwerflich, indem sich Chlorcalcium bildet, das beim Glühen mit Alkalien zur Bildung von Chloralkalimetallen Veranlassung gibt. In neuerer Zeit wendet man meist Flusssäure und zwar im flüssigen Zustande an, weil das Aufschliessen mit gasförmiger Säure nach Brunner's Angabe nicht nur in der Ausführung auf grosse Hindernisse stösst, sondern auch eine für die Gesundheit äusserst gefährliche Operation ist. Hat man das Silicat nicht ungemein fein gepulvert, setzt man es nicht in äusserst dünner Lage der Einwirkung der Flusssäuredämpfe aus, und rührt man dasselbe nicht öfter auf, so gelingt das Aufschliessen nicht, und selbst bei Berücksichtigung aller dieser Umstände findet man nur zu oft nach Behandeln mit Salzsäure noch unzersetztes Silicat. Beim Umrühren der Substanz und beim Uebergiessen des Flussspathes mit Schwefelsäure ist es kaum möglich sich vor Flusssäuredämpfen zu schützen. Die Verwendung der wässe-

rigen Flussäure ist in allen diesen Beziehungen vorzuziehen, das Aufschliessen gelingt viel leichter. Ich wende nun schon seit längerer Zeit anstatt der wässerigen Flusssäure das Fluorammonium mit Schwefelsäure mit bestem Erfolge an, weil mir diese Aufschliessung mit festem Fluorammonium noch vortheilhafter als erstere erscheint*). Ich verfahre in folgender Art: Das sehr fein gepulverte Silicatpulver wird mit dem 3—4-fachen Gewichte von vollkommen reinem Fluorammonium gemischt in eine Platinschale gebracht, mit Schwefelsäure ganz durchfeuchtet und dann ganz mässig, am besten im Wasserbade, erhitzt, wobei die nöthigen Vorsichtsmaassregeln wegen der sich entwickelnden Dämpfe von Kieselfluor und Fluorwasserstoff und des Verspritzens nicht ausser Acht zu lassen sind. Nach einiger Zeit, wenn die Entwickelung der Dämpfe nachgelassen, befeuchtet man nochmals mit Schwefelsäure und erhitzt dann so lange und zwar zuletzt über der freien Flamme, bis die Masse ganz trocken geworden und alle freie Schwefelsäure verflüchtigt ist. Der Rückstand wird mit Salzsäure digerirt, in welcher er sich vollkommen lösen muss, wenn die Aufschliessung ganz erfolgt und Baryt nicht vorhanden ist. Bei Gegenwart von Kalk erfolgt die Lösung erst nach längerer Zeit. Will man nur die Alkalien bestimmen, so fällt man am zweckmässigsten mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak die übrigen Basen bis auf Magnesia aus, wenn diese vorhanden, aus dem Filtrate weiter die Schwefelsäure mit einem möglichst geringen Ueberschuss von Chlorbaryum

---

*) Ich erinnere bei dieser Gelegenheit daran, dass das Fluorammonium zum Aufschliessen der Silicate so weit mir bekannt zuerst von L. von Babo empfohlen worden ist (Amtlicher Bericht über die zwanzigste Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte zu Mainz 1842, S. 103). Nach der dort gemachten Angabe wurde die Methode für quantitative Analysen noch nicht vollkommen genügend befunden, indem sich immer 1—2 Proc. des Minerals der Zersetzung entzögen. Später ist das Fluorammonium von H. Rose (Pogg. Annal. 108. 20) und von J. Potyka (Untersuchungen über einige Mineralien, Inauguraldissertation; Berlin 1859. 38) empfohlen worden. Von Beiden wird angegeben, dass die Silicate durch Fluorammonium leichter als durch Fluorwasserstoffsäure zersetzt würden. Während von Babo nach Zusatz des Fluorammoniums und nach freiwilligem Verdunsten des Ammoniaks sofort Schwefelsäure zufügt, lässt H. Rose das feingepulverte Silicat mit der sechsfachen Menge Fluorammonium und etwas Wasser erst gelinde erwärmen, dann allmählich zum Rothglühen erhitzen bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln, und dann erst den Rückstand mit Schwefelsäure behandeln. R. F.

und dampft die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung unter Zugabe von Oxalsäure ein, glüht und nimmt mit Wasser auf, wodurch die Alkalien in Lösung übergehen*). Sie sind immer noch auf etwa durch Ammon und kohlensaures Ammoniak nicht gefällte Basen zu prüfen, zu welchem Behufe man die Lösung der kohlensauren Alkalien zur Trockene eindampft und mit wenig Wasser aufnimmt, in welchem sie sich vollkommen lösen müssen.

Natürlich muss das zum Aufschliessen in Verwendung kommende Fluorammonium ganz frei von Alkalien sein; es darf in einem Platingefäss erhitzt keinen Rückstand hinterlassen. Wie es im Handel vorkommt ist es fast nie frei von Alkalien, namentlich Natron, indem es unbegreiflicher Weise in Glasgefässen versendet und aufbewahrt wird. Am besten ist es in mit Wachs oder Paraffin getränkten Holzgefässen oder Kautschukbüchsen zu bewahren. Hat man es mit unreinem Fluorammonium zu thun, so reinigt man sich dasselbe durch Sublimation zwischen Platinschalen.

Ueber quantitative Bestimmung der fetten Oele.

Von

Demselben.

Die Bestimmung der fetten Oele beruht bekanntlich auf ihrer Extraction durch Aether oder anderen leicht flüchtigen Lösungsmitteln derselben, indem nach geschehener Entfettung und Verflüchtigung des betreffenden Lösungsmittels das Oel im Rückstande bleibt und als solches gewogen wird. Ich fasse in dieser Beziehung als Lösungsmittel Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzin ins Auge. Vorerst muss jedoch hervorgehoben werden, dass diese Methode der Oelbestimmung auf wissenschaftliche Genauigkeit natürlich keinen Anspruch macht, indem durch genannte Lösungsmittel überhaupt alle jene Stoffe, die man unter dem Namen „Fette“ zusammenfasst, ferner mehr oder weniger Chlorophyll, Wachs**) und viele andere Substanzen, gelöst werden. Eine Ab-

*) Anleitung zur quantitativen Analyse von R. Fresenius. 5. Aufl. S. 446.
**) Namentlich durch heissen Schwefelkohlenstoff

sonderung derselben ist meist sehr schwierig, zuweilen kaum ausführbar. Weiter macht es Schwierigkeiten genau den Punkt zu bestimmen, wo die Substanz vollkommen ihres Oeles beraubt ist. Letzteres erkennt man entweder daran, dass man beobachtet, wenn ein Tropfen des Extractes auf ungeleimtes Papier*) gebracht, beim Verdunsten keinen transparenten Fleck mehr verursacht, oder auf einem Uhrschälchen verdampfen gelassen, keine mit freiem Auge oder, der Loupe wahrnehmbaren Oeltröpfchen hinterlässt. Bei Anwendung von Aether ist jedoch letzteres nicht benutzbar, weil dieser, wie er als chemisch rein im Handel vorkömmt, schon feine Oeltröpfchen nach dem Verdunstenlassen hinterlässt. Hat man es mit vollkommen reinem fettfreien Aether zu thun, der zu erhalten, wie allen Chemikern bekannt, ungemein schwierig ist, dann ist diese Probe mit dem Verdunstenlassen eines Tropfens vom Extracte auf Glas höchst empfindlich. Weit unempfindlicher ist das Verdunstenlassen auf Papier. Ich erhielt nach dem Verdunsten eines Tropfens bei:

1 Proc. Oel einen deutlich transparenten Fleck.
0,5 » » einen nur an den Rändern transparenten Fleck.
0,33 » » nur stellenweise am Rande des verdunsteten Tropfens transparente Stellen.
0.25 » » gar keine transparenten Stellen.

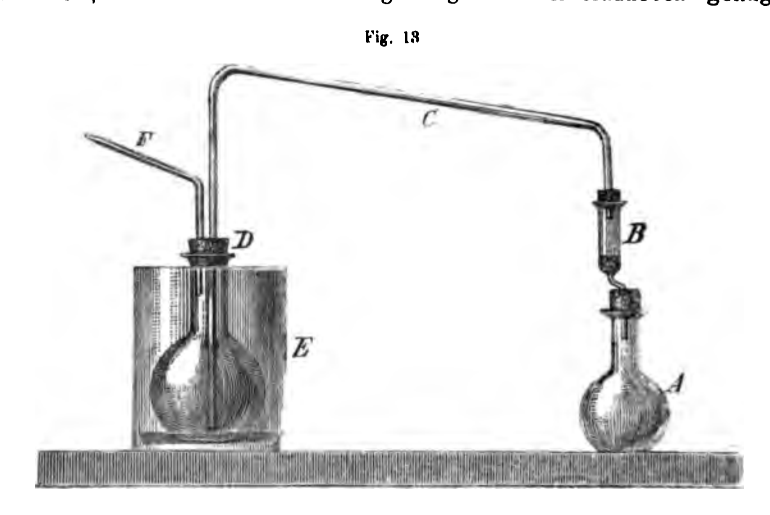
Kann man bei einem Gehalte von 0,25 Oel dieses auf die Art nicht mehr im Aetherauszug wahrnehmen, so erhält man bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff noch bei 0,125 Proc. Oel einen am Rande transparenten Fleck. Am unempfindlichsten ist in dieser Beziehung Benzin, wo man bei 1 Proc. Oel einen nur sehr schwach transparenten Fleck erhält, bei 0,25 Proc. gar keinen. Hingegen ist bei Benzin die Probe mit dem Verdunstenlassen auf Glas höchst empfindlich; bei 0,05 Proc. Oel nimmt man nach dem Verdunstenlassen eines Tropfens noch feine Oeltröpfchen, namentlich unter der Loupe, wahr. Benzin selbst hinterlässt einen kaum wahrnehmbaren Rückstand. Da aber bei Schwefelkohlenstoff, wie er käuflich zu haben, derselbe ziemlich bedeutend ist, so kann man bei dessen Benutzung wieder diese Probe, durch Verdunsten eines Tropfens vom Extracte auf Glas, nicht benutzen.

*) Gewöhnliches (geleimtes) Papier darf hierzu nicht verwendet werden, denn es enthält Harz, das sich durch Aether löst und dann immer einen am Rande transparenten Fleck beim Verdunsten eines Tropfens erzeugt.

Man kann nun die Extractionsmittel bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur anwenden.

Extraction bei erhöhter Temperatur. — Dieselbe wird wohl am einfachsten in beistehend abgebildetem Apparate vorgenommen, zu dessen Versinnlichung Folgendes hervorzuheben genügen

Fig. 18



wird. A ist ein kleines Kochfläschchen, in das man das Extractionsmittel bringt. B das Gefäss, in welches die mit Glassplittern gemengte zu extrahirende Substanz gebracht wird. Es fasst etwa 6 CC. und ist beim Ausfluss mit etwas fettfreier Baumwolle lose verschlossen. Mittelst der Röhre C ist dieses Gefäss mit dem Fläschchen D verbunden, welches in einem Kühlgefäss E befestigt ist, das mit kaltem Wasser oder noch besser mit einer Kältemischung gefüllt wird. Soll die Extraction vorgenommen werden, so erwärmt man das Fläschchen A gelinde, am besten in einem Wasserbade. Die Extractionsflüssigkeit verdunstet, deren Dämpfe streichen durch die zu extrahirende Substanz und condensiren sich in D; die etwa nicht condensirten entweichen durch die Röhre F. Ist der grösste Theil der Flüssigkeit überdestillirt, so hört man mit dem Erwärmen des Fläschchens A auf; dadurch entsteht ein luftverdünnter Raum nach dem Abkühlen in A und die Extractionsflüssigkeit wird aus D durch die Röhre C und durch die zu extrahirende Substanz rasch und mit einer gewissen Gewalt nach A gedrückt, das Oel derselben aufnehmend. Man hat nun im Kölbchen A wieder die Extractionsflüssigkeit, die aber nun einen bedeutenden Theil des Oeles aus der Substanz enthält. Wieder-

holt man diese Extraction auf dieselbe Art 3—4 mal, so kann man ziemlich sicher sein die Substanz vollkommen erschöpft zu haben, wovon man sich noch durch einen der angegebenen Versuche, je nach der Natur der Extractionsflüssigkeit, überzeugen kann. Schliesslich lässt man durch Erwärmen den grössten Theil der Flüssigkeit nochmals überdestilliren, nimmt den Apparat auseinander und erwärmt das Kölbchen A so lange im Wasserbade bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Nach Abzug des Gewichtes vom Kölbchen erhält man dann die Gewichtsmenge des Oeles. Nach meinen Erfahrungen stimmen die Resultate mehrerer Versuche immer sehr gut überein. So erhielt ich z. B. bei Rapskuchenmehl 7,47 und im zweiten Falle 7,47 Proc. Oel, wobei 0,602 und 0,58 Grm. Substanz und 20 CC. Aether bei viermaliger Extraction verwendet wurde.

Die Extraction bei gewöhnlicher Temperatur nimmt man am zweckmässigsten in folgender Art vor. Die zu extrahirende Substanz kommt mit Glassplittern gemengt in ein ähnliches Gefäss wie B, nur ist es oben mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel zu verschliessen und unten in eine feine Spitze mit kleiner Oeffnung ausgezogen und fasst etwa 10 CC. Es ist wie in vorstehender Abbildung mit Hilfe eines Stopfens in ein Glaskölbchen (A) eingefügt. Soll die Extraction vorgenommen werden, so übergiesst man die Substanz mit Aether, verschliesst mit dem Glasstöpsel und lässt so 15 bis 20 Minuten die Flässigkeit auf die Substanz einwirken. Durch Lüften des Glasstöpsels und allenfalls des Stopfens beim Fläschchen ist man dann im Stande den Auszug langsam in dasselbe tropfen zu lassen. Wiederholt man das Aufgiessen von neuen Portionen der Extractionsflüssigkeit in angegebener Art 3—4 mal, so kann man in den allermeisten Fällen annehmen eine vollkommene Entfettung erzielt zu haben, wovon man sich aber immer noch überzeugen muss. Die Wägung des Oeles wird dann wie im ersten Falle angegeben vorgenommen. Diese Oelbestimmung hat den Nachtheil eines grösseren Verbrauches an Extractionsflüssigkeit, die ganz verloren geht, und kann auch eher zu geringe Resultate liefern, wenn man sich nicht gut von der vollständigen Erschöpfung der Substanz an Oel versichert.

Im Allgemeinen hätte ich nur noch zu bemerken, dass ich dem Benzin als Extractionsmittel den Vorzug vor Aether und Schwefelkohlenstoff gebe, indem es am ehesten fettfrei zu haben, und die Erkennung einer vollkommenen Extraction mit demselhen, durch Verdunstenlassen eines Tropfens des Extractes auf einem Uhrschälchen, so ungemein empfindlich ist. Nebstdem muss noch hervorgehoben werden, dass die

zu extrahirende Substanz möglichst fein vertheilt und immer mit einem auflockernden fettfreien Körper (Glassplitter u. dgl.) bei der Extraction gemischt sein muss, weil sie sonst sehr leicht eine unvollständige wird. Die Menge der zu verwendenden Substanz variirt von 0,5 — 1 Grm. —

Ueber Pugh's Methode der Salpetersäure-Bestimmung.

Von

Robert Schenk und **Ernst Th. Chapmann.**

Wir haben kürzlich diese Methode einer genauen Untersuchung unterworfen und uns überzeugt, dass sie gerade in vielen Fällen, in welchen sie angewandt zu werden pflegt, vollständig unbrauchbar ist. Pugh's Methode *) besteht bekanntlich darin, das salpetersaure Salz mit einer Lösung von Zinnchlorür und freier Salzsäure zu digeriren. Die Salpetersäure wird unter diesen Umständen in Ammoniak verwandelt und eine entsprechende Menge Zinnchlorür in Zinnchlorid. Nachher kann man, nach Pugh, die Flüssigkeit entweder alkalisch machen, das Ammoniak abdestilliren und quantitativ bestimmen oder man kann untersuchen, wie viel Zinnchlorid gebildet worden ist. Die letztere Bestimmung wird vermittelst einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali ausgeführt. Ein gemessenes Volumen Zinnlösung wird zur Digestion mit der salpetersäurehaltigen Verbindung genommen und ein gleiches Volumen wird mit einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali titrirt, indem man Jodkalium und Stärkelösung zusetzt, um das Ende der Reaction anzuzeigen. Mit dem Theil der Zinnchlorürlösung, welcher mit dem salpetersauren Salz digerirt worden ist, wird dann in ähnlicher Weise verfahren. Die Menge Lösung von zweifach chromsaurem Kali, die man im zweiten Falle weniger braucht, als im ersten, zeigt den Betrag der stattgefundenen Oxydation und somit die Menge der vorhanden gewesenen Salpetersäure an.

Es ist schon von Pugh selbst angegeben worden, dass etwa vorhandene organische Substanzen, welche das Zinnchlorür oxydiren könnten,

---

*) Siehe auch diese Zeitschr. Bd. 4. p. 460. D. Red.

zerstört werden müssen, bevor die Bestimmung der Salpetersäure nach der zweiten Methode ausgeführt werden kann. Andererseits ist offenbar die Anwendung der ersten Methode in jedem Falle ausgeschlossen, in dem sich Ammoniak von andern Quellen als der Salpetersäure bilden könnte. Nun wird aber Zinnchlorür oxydirt von Stärke, Rohrzucker, Traubenzucker, Gerbsäure, Gummi, Holzfaser und Mukus und alle diese Körper müssen daher zerstört werden, bevor man die zweite Methode anwenden kann. Ein Auszug von Ulmenblättern, welchem Kali im Ueberschuss zugesetzt worden war, wurde auf ein kleines Volumen abgedampft, nachher mit Kohlensäure gesättigt und dialysirt, bis beim Abdampfen und Glühen kein bemerkenswerther Rückstand hinterblieb. Dieser Auszug wirkte oxydirend auf Zinnchlorürlösung, obgleich keine Spur von Salpetersäure darin entdeckt werden konnte. 10 CC. dieses Auszugs oxydirten eine solche Menge von der Zinnchlorürlösung, als einer Menge von 0,036 Grm. Salpetersäure entsprochen haben würde. Wir dürfen wohl behaupten, dass viele zur Analyse bestimmten Wasser dieselben Bestandtheile enthalten, wie ein solch künstlich bereiteter Auszug von Blättern. Etwas Kanalwasser (sewage) wurde mit Baryt bis zur Alkalescenz versetzt und zur Trockne abgedampft. Von einem Theil des trocknen Rückstandes wurde eine Stickstoffbestimmung nach Dumas Methode gemacht, mit folgenden Resultaten: 0,9968 Grm. lieferten 48 CC. Stickstoff bei normalem Luftdruck und normaler Temperatur. Dann wurde in 1,1314 Grm. Rückstand die Salpetersäure nach Pugh's Methode bestimmt in der Weise, dass ihre Menge aus der Quantität oxydirten Zinnchlorürs berechnet wurde. Es wurden 0,3264 Grm. Salpetersäure gefunden. Wenn man aus diesen Daten die Menge des in der Salpetersäure vorhandenen Stickstoffs und die Gesammtmenge von Stickstoff berechnet, so ergibt sich das absurde Resultat, dass die Menge des als Salpetersäure vorhandenen Stickstoffs grösser sein soll als die Menge des gesammten, unter irgendwelcher Form vorhandenen Stickstoffs. Wir fanden nämlich einmal, dass 0,9968 Grm. Rückstand 0,05508 Grm. oder 5,525 Proc. Stickstoff lieferten und dann, dass 1,1314 Grm. Rückstand eine Menge Salpetersäure enthalten sollen, welche 0,07253 Grm. oder 6,41 Proc. Stickstoff entsprechen. Diess zeigt zur Genüge, dass, wenn die organische Materie nicht vorher zerstört wird, die Menge des oxydirten Zinnchlorürs durchaus keinen Schluss auf die Menge der etwa vorhandenen Salpetersäure erlaubt. Wir kennen aber keine Methode, nach welcher man die Zerstörung der organischen Materie in solch einem Falle als dem vor-

liegenden in zufriedenstellender Weise bewirken kann. Die von **Pugh** angegebenen Methoden sind unserer Meinung nach werthlos.

Nach dem Vorhergehenden könnte man zu der Ansicht kommen, dass man blos das Ammoniak abzudestilliren braucht, um allen Schwierigkeiten überhoben zu sein. Diess kann man aber auch nicht thun, weil eine grosse Anzahl der stickstoffhaltigen organischen Substanzen, wenn sie mit Zinnchlorür digerirt werden, einen Theil oder die ganze Menge ihres Stickstoffs als Ammoniak abgeben. Albumin, Gelatin und Harnstoff liefern bei der Digestion mit Zinnchlorür Ammoniak, obgleich keine dieser Substanzen das Zinnchlorür im Geringsten oxydirt. Vor vielen Jahren schon zeigte **Bunsen**, dass man die Thatsache, dass Harnstoff beim Erhitzen mit Wasser in kohlensaures Ammoniak und Wasser zerfällt, zum Ausgangspunkt einer quantitativen Bestimmung von Harnstoff machen könnte. Dieselbe Zersetzung findet aber Statt, wenn Harnstoff mit Zinnchlorür digerirt wird.

Es folgt hieraus, dass man sich der Methode von **Pugh** zur Bestimmung von Salpetersäure nicht bedienen darf bei Gegenwart von organischer Materie, wenn die letztere nicht frei von Stickstoff ist, und dann muss die Menge der vorhandenen Salpetersäure nicht aus der Menge des oxydirten Zinnchlorürs, sondern aus der Menge des gebildeten Ammoniaks bestimmt werden. Im Falle aber, dass stickstoffhaltige organische Substanzen zugegen sind, ist die Methode geradezu unbrauchbar. Man darf natürlich nicht vergessen, dass Salpetersäure ebensowohl als salpetrige Säure durch Zinnchlorür zu Ammoniak reducirt wird, und dass daher eine Bestimmung des als Salpetersäure und salpetrige Säure vorhandenen Stickstoffs vollkommen werthlos ist, wenn er nicht als Ammoniak bestimmt worden ist. Wir schliessen daher, dass die Methode von **Pugh** durchaus unbrauchbar ist zur Bestimmung der Salpetersäure in Brunnen-, Kanal- und Drainagewassern, während wir für viele andere Fälle die Methode als sehr empfehlenswerth bezeichnen können. Gallussäure, Pyrogallussäure und Mannit haben keine Einwirkung auf Zinnchlorür.

Laboratorium der „London Institution", 28. Mai 1867.

Ueber Salpetersäurebestimmung.

Von

Dr. C. Noellner.

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure war von jeher als eine schwierige Aufgabe in den verschiedenen Lehrbüchern bezeichnet worden, die um so schwieriger ausfallen musste, je unreiner der auf Salpetersäure zu prüfende Stoff war.

In Fabriken, welche sich mit der Umwandlung des Natron-Salpeters in Kali-Salpeter beschäftigen, sammeln sich aber die fremden Salze der angewandten Rohstoffe in so grosser Menge an, dass es unmöglich wird, eine der vorgeschlagenen Methoden der Salpetersäurebestimmung in Anwendung zu bringen. Da es jedoch für Fabriken höchst wichtig ist, den Salpetersäuregehalt solcher Laugen genau kennen zu lernen, ehe sie aus dem Geschäft als werthlos entfernt werden, so verfiel ich schon seit einer Reihe von Jahren auf eine Methode, die sich mir immer mehr als praktisch bewährt hat, so dass ich keinen Anstand nehme, sie allen Sachkennern zur nachsichtigen Prüfung und Anwendung vorzulegen.

Das Wesentliche dieser Methode besteht darin, dass das salpetersaure Ammoniak in Weingeist, ja selbst absolutem, leicht löslich ist, während die meisten anderen Salze und namentlich schwefelsaures Ammoniak darin unlöslich sind. Erwärmt man daher eine fragliche Lauge oder Salz, etwa 1 Grm. (bei einem Salpetergehalt von mehr als circa 25 Proc. auch nur $^1/_2$ Grm.), mit in wenig Wasser gelöstem schwefelsaurem Ammoniak, so wird sich sogleich salpetersaures Ammoniak und das entsprechende schwefelsaure Salz bilden. Bei Zusatz von absolutem Weingeist bleibt das gebildete salpetersaure Ammoniak in Lösung und die ganze Reihe schwefelsaurer Salze, Chlormetalle, Kali-, Natron-, Magnesia-, Kalk- etc. Salze werden sogleich gefällt, und nach einigen Minuten Stehenlassen hat man den ganzen Salpetersäuregehalt, in welcher Form derselbe auch enthalten sein mag, im reinen Filtrat. Setzt man nun zum Gesammtfiltrat eine ebenfalls weingeistige filtrirte Lösung von reinem Aetzkali, so wird sich sogleich salpetersaures Kali als unlöslich in Weingeist niederschlagen, während Ammoniak frei wird. Durch Auswaschen mit Weingeist wird die letzte Spur überschüssig zugesetztes Aetzkali entfernt und der Niederschlag

im Wasserbade getrocknet. Hat man sich keines kieselsäurefreien Aetzkali's bedient, so hinterlässt der im Wasserbade scharf getrocknete Niederschlag erst beim Wiederauflösen, Filtriren und Eindampfen das reine salpetersaure Kali für die Waage. Bei geringem Salpetersäuregehalt ist es am einfachsten, den Salpeterniederschlag mit etwas Kochsalz und Kohle zu mengen, zu verpuffen und das gebildete kohlensaure Kali durch Titriren mit Weinsäure zu bestimmen.

1,088 Weinsäure ($HO, \bar{T}$) neutralisiren 1 kohlensaures Kali entsprechend 1,5 Kali-Salpeter.

Verhalten des schwefelsauren Strontians in der Glühhitze.

Von

Math. Darmstadt.

Der zu nachfolgenden Versuchen dienende schwefelsaure Strontian wurde bereitet durch unvollständiges Fällen von salpetersaurem Strontian mit verdünnter Schwefelsäure. — Der salpetersaure Strontian wurde zuvor spectralanalytisch geprüft und erwies sich als Spuren von Kalk enthaltend.

Der niedergeschlagene schwefelsaure Strontian wurde mit Wasser ausgekocht, dekantirt etc., so lange bis die saure Reaction des Waschwassers verschwunden war und keine Salpetersäure darin mehr nachgewiesen werden konnte. Darauf wurde derselbe noch einigemal mit immer neuen Mengen Wassers ausgekocht etc. Das letzte Waschwasser wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kohlensaurem Ammoniak gekocht, filtrirt, und ausgewaschen. Die geringe Menge der kohlensauren alkalischen Erde wurde in Salzsäure gelöst und der Abdampfungsrückstand mittelst des Spectralapparates geprüft. — Es waren nur die Strontianlinien sichtbar.

Ein Theil des schwefelsauren Strontians wurde in gleicher Weise geprüft und gab dasselbe Resultat.

Bei allen Versuchen wendete man den schwefelsauren Strontian fein gepulvert an. Bevor er in einem Windofen oder über einer Bunsen'schen Lampe mit sechs Brennern geglüht wurde, erhitzte man ihn über einer gewöhnlichen Bunsen'schen Lampe mit Schornstein

so lange zum Glühen, bis drei Wägungen ein constantes Gewicht lieferten.

Sämmtliche Glühungen wurden im Platintiegel ausgeführt. Diese wurden dabei etwas angegriffen, besonders derjenige bei Versuch V.

Beim Glühen in dem Windofen stellte ich den Platintiegel auf ein Platinblech in einen hessischen Tiegel, bedeckte diesen mit einem Porzellandeckel, stellte ihn in einen grösseren hessischen Tiegel, füllte den Raum zwischen beiden mit ausgeglühtem Sande aus, passte in den äusseren Tiegel einen Deckel aus feuerfestem Thone und verschmierte die Fugen mit Thon.

A. Glühen des schwefelsauren Strontians in einem Windofen.

I. 11,330 Grm. genommen, —
11,321 » nach dreistündigem Glühen
11,300 » » sechsstündigem »
Gesammtverlust 0,030.

Dass eine Zersetzung stattgefunden hatte ergab sich schon aus der Struktur des geglühten schwefelsauren Strontians, denn er war umgewandelt in eine poröse schwammige Masse.

Dieselbe wurde in einen Kolben gebracht, welcher mit einem Trichter und einem Gasableitungsrohr versehen war, 200 CC. Wasser zugegeben, zum Sieden erhitzt und die entweichenden Dämpfe in eine alkalische Lösung von essigsaurem Bleioxyd geleitet; darauf wurden 10 CC. Salzsäure zugegeben und das Sieden längere Zeit unterhalten. Es bildete sich kein Schwefelblei.

Der schwefelsaure Strontian wurde darauf abfiltrirt und mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis keine Spur von Chlor mehr im Waschwasser nachgewiesen werden konnte.

Mit demselben wurden nun folgende Versuche angestellt:

a) 0,199 Grm. anfangs,
0,194 » nach dreistündigem Glühen.
Verlust 0,005.

b) 2,415 Grm. anfangs,
2,405 » nach fünfstündigem Glühen.
Verlust 0,010.

II. 2,345 Grm. anfangs,
2,328 » nach sechsstündigem Glühen.
Verlust 0,017.

III. 2,378 Grm. anfangs,
2,369 » nach fünfstündigem Glühen,
2,348 » nach zehnstündigem »
Gesammtverlust 0,030.

IV. 4,459 » anfangs,
4,350 » nach zwanzigstündigem Glühen.
Verlust 0,109.

Bei No. III. und IV. war der schwefelsaure Strontian in eine graulich weisse poröse Masse umgewandelt.

V. 2,955 Grm. anfangs,
2,760 » nach zehnstündigem, heftigstem Glühen.
Verlust 0,195.

Der schwefelsaure Strontian war geschmolzen und an dem Rande graulich weiss.

B. Glühen des schwefelsauren Strontians über einer Gaslampe mit sechs Brennern.

VI. 2,129 Grm. anfangs,
2,126 » nach dreistündigem Glühen.
Verlust 0,003.

VII. 1,247 Grm. anfangs,
1,245 » nach dreistündigem Glühen,
1,243 » » fünfstündigem »
Gesammtverlust 0,004.

Mit verdünnter Schwefelsäure, wobei sich kein Schwefelwasserstoff entwickelte, wurde das ursprüngliche Gewicht: 1,247 wieder hergestellt.

Von No. I., a), b), II., III., IV., V. und VI. wurde je eine Portion mit essigsaurem Bleioxyd auf Schwefelstrontium geprüft, aber immer erhielt man verneinende Resultate, — andere Portionen wurden mit Wasser angefeuchtet und die Reaction geprüft; sie war immer alkalisch.

Troy. N. Y. Winslow Laboratory, Rensselaer Polytechnic Institute, August 1867.

Zur Salpetersäure- und Stickstoffbestimmung in Pflanzenstoffen.

Von

E. Schulze.

(Aus dem Laboratorium der Versuchsstation zu Weende.)

I.

Zur Bestimmung der Salpetersäure in Pflanzenstoffen sind in neuester Zeit mancherlei Methoden empfohlen worden. Die weit auseinandergehenden Resultate, welche bei Anwendung derselben Pflanzen nach verschiedenen Methoden erhalten wurden, liessen vermuthen, dass nicht alle diese Methoden richtige Zahlen lieferten.

In der That ist auch durch die Versuche von Frühling *) bewiesen, dass die von Reichhardt und Hosaeus **) angewendete Siewert'sche Methode, nach welcher man die Salpetersäure vermittelst alkoholischer Kalilauge und eines Gemisches von Zink- und Eisenfeile zu Ammoniak reducirt, letzteres durch Kochen austreibt und in titrirter Schwefelsäure auffängt, zur Salpetersäure-Bestimmung in Pflanzenstoffen nicht brauchbar ist, sondern viel zu hohe Zahlen liefert.

Bei Gelegenheit einer im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeit über den Salpetersäure-Gehalt von Rüben wurden auf Veranlassung des Herrn Prof. Henneberg mehrere Methoden auf ihre Anwendbarkeit für den genannten Zweck geprüft.

Es stellte sich bei dieser Prüfung heraus, dass ausser der Siewert'schen noch eine andre Methode zur Bestimmung der Salpetersäure in Pflanzenstoffen nicht zu empfehlen ist, nämlich diejenige von Fr. Schulze ***), welche darin besteht, dass man die Salpetersäure enthaltende Flüssigkeit mit einem aus Aluminiumfeile und Kali-

*) Landwirthsch. Versuchsstat. VIII., S. 473.

**) Zeitschr. f. deutsche Landwirthe, 1864, S. 355; diese Zeitschr. Bd. 4, p. 467.

***) Diese Zeitschr. Bd. 2. S 300. Fresenius' quantit. Analyse, 5. Auflage. S. 876.

lauge bestehenden Wasserstoffentwicklungsgemisch in einem Apparate zusammenbringt, welcher den entwickelten Wasserstoff zu messen gestattet, — und aus dem durch Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak verursachten Wasserstoffdeficit die Salpetersäure berechnet.

Ich erhielt nach dieser Methode befriedigende Resultate bei Anwendung von reinem Salpeter, wie die folgenden Zahlen beweisen werden: *)

1. Werthbestimmung des Aluminiums. **)

0,0340 Grm. Aluminiumfeile gaben 38,4 CC. H bei 760 Mm. Bar. und 0° ***)
0,0300 Grm. ders. gaben 33,7 CC. H bei 760 Mm. Bar. und 0°
0,0385 Grm. ders. » 43,9 » » » » » » »

Mittel: 0,001 Grm. Al. gab 1,1317 CC. H bei 760 Mm. Bar. und 0°.

2. Versuche mit Kalisalpeter.

a. 0,0590 Grm. Aluminiumfeile gaben unter Zusatz einer Lösung von 0,0354 Grm. salpetersaurem Kali 36,4 CC. H†). Da die ange-

*) Der von mir angewendete Apparat wich in einigen unwesentlichen Punkten von dem Schulze'schen ab (vergl. dessen Abbildung a. a. O.) Zur Aufnahme des Wasserstoffentwicklungsgemisches und der zu prüfenden Lösung diente ein kurzhalsiges, etwa 60 CC. fassendes Kölbchen, welches durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen war. In die eine Durchbohrung desselben war ein zur Messröhre führendes enges Gasleitungsrohr eingefügt, in die andere das Ausflussrohr einer in CC. getheilten Bürette, aus welcher die Kalilauge (erhalten durch Auflösung von chemisch reinem Kali) zugelassen wurde. Der Kork wurde vor einer jeden Operation zur Herstellung luftdichten Verschlusses gut verlackt. Die Messröhre war einem Knop'schen Azotometer entnommen. Sie wurde in einen weiten Cylinder mit Wasser eingesenkt, um die Temperatur des Gases beim Messen besser reguliren und bestimmen zu können. — Die Kalilauge wurde nach Schulze's Vorschrift anfangs nur tropfenweise zugelassen, so dass die ganze Operation 3—4 Stunden dauerte.

**) Da das käufliche Aluminium stets geringe Mengen von Eisen und Silicium enthält, so muss man bei einer jeden Sorte zunächst bestimmen, wie viel Wasserstoff eine abgewogene Menge der Aluminiumfeile entwickelt.

***) Der Kürze halber gebe ich alle Volumina des Wasserstoff's auf 760 Mm. Barom. und 0° reducirt an; nicht die direct beobachteten Zahlen.

†) Bei 760 Mm. Bar. und 0°; ebenso alle folgenden Volumangaben.

wendete Menge Aluminium für sich allein 66,8 CC. H gegeben haben würde, so ist das Wasserstoffdeficit = 30,4 CC. Dieses entspricht: 0,0184 Grm. NO_5 (der zugesetzte Salpeter enthielt 0,0189 Grm. NO_5) *).

b. 0,0625 Grm. Aluminiumfeile gaben unter Zusatz von 0,0367 Grm. KO,NO_5 38,3 CC. H. Wasserstoffdeficit = 32,45 CC.

Dieses entspricht: 0,0197 Grm. NO_5 (der zugesetzte Salpeter enthielt 0,0196 Grm. NO_5).

Wenig befriedigend fielen dagegen die Bestimmungen aus, welche ich nach dieser Methode in Pflanzen-Säften und -Extracten ausführte. Die Resultate stimmten nur mangelhaft unter einander überein. So zeigte es sich z. B. öfters, dass bei Anwendung gleicher Mengen desselben Pflanzenextractes das Wasserstoffdeficit sich vergrösserte mit der Menge des angewandten Aluminiums, während bei Anwendung gleicher Aluminiummengen Uebereinstimmung Statt fand. Die für die Salpetersäure erhaltenen Zahlen waren ferner stets — und zwar oft um ein Beträchtliches — höher, als die für dieselben Substanzen nach der zuverlässigen Schlösing'schen Methode erhaltenen.

Diese Thatsachen legten die Vermuthung nahe, dass in den untersuchten Pflanzenextracten neben der Salpetersäure noch andere, auf den nascirenden Wasserstoff wirkende Substanzen vorhanden seien.

Um diese Vermuthung zu bestätigen, brachte ich Lösungen, welche schon einmal mit Aluminium und Kalilauge behandelt worden waren, in denen also keine Salpetersäure mehr vorhanden sein konnte, zum zweiten Male mit den genannten Stoffen zusammen. In allen Fällen fand zum zweiten Male ein, oft freilich nur geringes, Wasserstoffdeficit Statt, welches nicht auf Rechnung der Salpetersäure zu setzen war.

Endlich verursachten auch solche Pflanzenextracte, in denen nach der Schlösing'schen Methode keine Salpetersäure aufzufinden war, beim Zusammenbringen mit Aluminium und Kalilauge ein Wasserstoffdeficit.

Die folgenden Versuche werden zum Beweise des Gesagten dienen:

1. Der wässrige Extract von 1,662 Grm. bei 60—70° C. getrockneter junger Rapspflanzen wurde mit reiner Kalkmilch gekocht, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat, nach Entfernung des

*) In Betreff der Berechnung der Salpetersäure aus dem Wasserstoffdeficit vergleiche man die Originalabhandlung oder Fresenius, Quant. Analyse, S. 878.

gelösten Kalks durch Kohlensäure, eingedampft und mit 0,0723 Grm. Aluminiumfeile und Kalilauge im Entwicklungskölbchen zusammengebracht.

Entwickelter Wasserstoff: 47,9 CC.

Deficit: 33,94 CC. H = 0,0205 Grm. oder 1,23 Proc. NO_5.

Die im Entwicklungskölbchen befindliche Lösung wurde darauf mit Salzsäure schwach sauer gemacht, die Thonerde durch ein Paar Tropfen Ammoniak ausgefällt und abfiltrirt. Das Filtrat wurde eingedamft und wieder mit Aluminium und Kalilauge behandelt.

Angew.: 0,0345 Grm. Aluminium.

Entwickelter Wasserstoff: 29,5 CC.

Deficit: 8,55 CC. H.

Nach der Schlösing'schen Methode wurde in diesen Rapspflanzen (bei Anwendung von 5,503 Grm., welche mit heissem Alkohol extrahirt wurden) 0,288 Proc. NO_5 gefunden.

2. Der wässrige, durch Kochen mit Kalkmilch gereinigte Extract von 1 Grm. getrockneter junger Spinatpflanzen (welche im Februar gepflückt waren) gab mit 0,0534 Grm. Aluminium 43,3 CC. H.

Deficit: 17,15 CC. H = 0,01037 Grm. oder 1,037 Proc. NO_5.

Dieselbe Lösung wurde, nachdem sie neutralisirt war, zum zweiten Male mit Aluminium und Kalilauge zusammengebracht.

Angew.: 0,0348 Grm. Aluminium.

Entwickelter Wasserstoff: 29,7 CC.

Deficit: 9,7 CC. H.

Nach der Schlösing'schen Methode wurde in diesen Spinatpflanzen (bei Anwendung des mit Kalkmilch gereinigten, alkoholischen Extractes von 4,72 Grm. der Trockensubstanz) 0,275 Proc. NO_5 gefunden.

Bei den folgenden Versuchen wurde eine andere Portion Aluminiumfeile angewendet, von welcher 1 Mgrm., im Mittel aus 2 gut übereinstimmenden Bestimmungen, 1,1265 CC. H entwickelte.

3. Der alkoholische, durch Kochen mit Kalkmilch gereinigte Extract von 12,142 Grm. der Trockensubstanz von etwas weiter entwickelten, im Mai gepflückten Spinatpflanzen wurde, nach Verdampfen des Alkohol's etc., auf 200 CC. gebracht.

35 CC. desselben (entsprechend 2,125 Grm. Trockensubstanz) gaben mit 0,0586 Grm. Aluminium 53,8 CC. H.

Deficit: 12,2 CC. H = 0,00736 Grm. oder 0,346 Proc. NO_5.

Die Lösung wurde nach der Neutralisation zum zweiten Male mit Aluminium und Kalilauge behandelt.

Angewandt: 0,0508 Grm. Aluminium.
Entwickelter Wasserstoff: 49,6 CC.
Deficit: 7,6 CC. H.

125 CC. des Extractes (entsprechend 7,589 Grm. Trockensubstanz) gaben nach der Schlösing'schen Methode gar keine Salpetersäure.

4. 100,7 Grm. einer frischen Runkelrübe wurden zerrieben, der Brei mit der 4—5fachen Menge Alkohol's übergossen. Nach 12stündigem Stehen wurde die Lösung abfiltrirt und eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung auf 200 CC. verdünnt.

30 CC. dieser Lösung (entsprechend 15,105 Grm. der frischen Rübe oder 1,375 Grm. Trockensubstanz) gaben mit 0,102 Grm. Aluminium 77,64 CC. H. Deficit: 37,26 CC. H = 0,02254 Grm. oder 1,639 Proc. NO_5 (auf Trockensubstanz berechnet).

Dieselbe Lösung wurde nach der Neutralisation zum zweiten Male mit Aluminium und Kalilauge zusammengebracht.
Angewandt: 0,0445 Grm. Aluminium.
Entwickelter Wasserstoff: 45,3 CC.
Deficit: 4,83 CC. H.

100 CC. der obigen Lösung (= 50,35 Grm. frische Rübe oder 4,582 Grm. Trockensubstanz) gaben nach der Schlösing'schen Methode 1,320 Proc. NO_5 (auf Trockensubstanz berechnet).

5. 11,0935 Grm. der Trockensubstanz von einer zweiten Runkelrübe wurden mit heissem Alkohol extrahirt. Der Extract wurde eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung auf 200 CC. verdünnt.

40 CC. ders. (entsprechend 2,128 Grm. Trockensubstanz) gaben mit 0,077 Grm. Aluminium 43,16 CC. H. Deficit: 43,58 CC. H = 0,02637 Grm. oder 1,239 Proc. NO_5.

Dieselbe Lösung gab, nach der Neutralisation, mit 0,0475 Grm. Aluminium 33,6 CC. H.
Deficit: 19,9 CC. H.

Nach der Schlösing'schen Methode wurden (bei Anwendung von 130 CC. der obigen Lösung, entsprechend 6,917 Grm. Trockensubstanz) 0,836 Proc. NO_5 gefunden.

6. 14,120 Grm. Trockensubstanz der Knollen von Helianthus tuberosus (Topinambur) wurden mit heissem Alkohol extrahirt, der Extract wurde eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung auf 200 CC. verdünnt.

50 CC. derselben (= 3,53 Grm. Trockensubstanz) gaben mit

gelösten Kalks durch Kohlensäure, eingedampft und mit 0,0723 Grm. Aluminiumfeile und Kalilauge im Entwicklungskölbchen zusammengebracht.

Entwickelter Wasserstoff: 47,9 CC.

Deficit: 33,94 CC. H = 0,0205 Grm. oder 1,23 Proc. NO_5.

Die im Entwicklungskölbchen befindliche Lösung wurde darauf mit Salzsäure schwach sauer gemacht, die Thonerde durch ein Paar Tropfen Ammoniak ausgefällt und abfiltrirt. Das Filtrat wurde eingedamft und wieder mit Aluminium und Kalilauge behandelt.

Angew.: 0,0345 Grm. Aluminium.

Entwickelter Wasserstoff: 29,5 CC.

Deficit: 8,55 CC. H.

Nach der Schlösing'schen Methode wurde in diesen Rapspflanzen (bei Anwendung von 5,503 Grm., welche mit heissem Alkohol extrahirt wurden) 0,288 Proc. NO_5 gefunden.

2. Der wässrige, durch Kochen mit Kalkmilch gereinigte Extract von 1 Grm. getrockneter junger Spinatpflanzen (welche im Februar gepflückt waren) gab mit 0,0534 Grm. Aluminium 43,3 CC. H.

Deficit: 17,15 CC. H = 0,01037 Grm. oder 1,037 Proc. NO_5.

Dieselbe Lösung wurde, nachdem sie neutralisirt war, zum zweiten Male mit Aluminium und Kalilauge zusammengebracht.

Angew.: 0,0348 Grm. Aluminium.

Entwickelter Wasserstoff: 29,7 CC.

Deficit: 9,7 CC. H.

Nach der Schlösing'schen Methode wurde in diesen Spinatpflanzen (bei Anwendung des mit Kalkmilch gereinigten, alkoholischen Extractes von 4,72 Grm. der Trockensubstanz) 0,275 Proc. NO_5 gefunden.

Bei den folgenden Versuchen wurde eine andere Portion Aluminiumfeile angewendet, von welcher 1 Mgrm., im Mittel aus 2 gut übereinstimmenden Bestimmungen, 1,1265 CC. H entwickelte.

3. Der alkoholische, durch Kochen mit Kalkmilch gereinigte Extract von 12,142 Grm. der Trockensubstanz von etwas weiter entwickelten, im Mai gepflückten Spinatpflanzen wurde, nach Verdampfen des Alkohol's etc., auf 200 CC. gebracht.

35 CC. desselben (entsprechend 2,125 Grm. Trockensubstanz) gaben mit 0,0586 Grm. Aluminium 53,8 CC. H.

Deficit: 12,2 CC. H = 0,00736 Grm. oder 0,346 Proc. NO_5.

Die Lösung wurde nach der Neutralisation zum zweiten Male mit Aluminium und Kalilauge behandelt.

Angewandt: 0,0508 Grm. Aluminium.

Entwickelter Wasserstoff: 49,6 CC.

Deficit: 7,6 CC. H.

125 CC. des Extractes (entsprechend 7,589 Grm. Trockensubstanz) gaben nach der Schlösing'schen Methode gar keine Salpetersäure.

4. 100,7 Grm. einer frischen Runkelrübe wurden zerrieben, der Brei mit der 4—5fachen Menge Alkohol's übergossen. Nach 12stündigem Stehen wurde die Lösung abfiltrirt und eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung auf 200 CC. verdünnt.

30 CC. dieser Lösung (entsprechend 15,105 Grm. der frischen Rübe oder 1,375 Grm. Trockensubstanz) gaben mit 0,102 Grm. Aluminium 77,64 CC. H. Deficit: 37,26 CC. H = 0,02254 Grm. oder 1,639 Proc. NO_5 (auf Trockensubstanz berechnet).

Dieselbe Lösung wurde nach der Neutralisation zum zweiten Male mit Aluminium und Kalilauge zusammengebracht.

Angewandt: 0,0445 Grm. Aluminium.

Entwickelter Wasserstoff: 45,3 CC.

Deficit: 4,83 CC. H.

100 CC. der obigen Lösung (= 50,35 Grm. frische Rübe oder 4,582 Grm. Trockensubstanz) gaben nach der Schlösing'schen Methode 1,320 Proc. NO_5 (auf Trockensubstanz berechnet).

5. 11,0935 Grm. der Trockensubstanz von einer zweiten Runkelrübe wurden mit heissem Alkohol extrahirt. Der Extract wurde eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung auf 200 CC. verdünnt.

40 CC. ders. (entsprechend 2,128 Grm. Trockensubstanz) gaben mit 0,077 Grm. Aluminium 43,16 CC. H. Deficit: 43,58 CC. H = 0,02637 Grm. oder 1,239 Proc. NO_5.

Dieselbe Lösung gab, nach der Neutralisation, mit 0,0475 Grm. Aluminium 33,6 CC. H.

Deficit: 19,9 CC. H.

Nach der Schlösing'schen Methode wurden (bei Anwendung von 130 CC. der obigen Lösung, entsprechend 6,917 Grm. Trockensubstanz) 0,836 Proc. NO_5 gefunden.

6. 14,120 Grm. Trockensubstanz der Knollen von Helianthus tuberosus (Topinambur) wurden mit heissem Alkohol extrahirt, der Extract wurde eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung auf 200 CC. verdünnt.

50 CC. derselben (= 3,53 Grm. Trockensubstanz) gaben mit

0,068 Grm. Aluminium 71,8 CC. H. Deficit: 4,8 CC. H = 0,00426 Grm. oder 0,121 Proc. NO_5.

Nach der Schlösing'schen Methode konnte (bei Anwendung von 100 CC. des Extractes = 7,06 Grm. Trockensubstanz) in den Topinamburknollen keine Salpetersäure nachgewiesen werden.

Durch die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche musste sich mir die Ansicht aufdrängen, dass die Schulze'sche Methode — so bequem und genau sie zur Bestimmung kleiner Salpetersäure-Mengen im Uebrigen auch ist — zur Bestimmung der Salpetersäure in Pflanzensäften und -Extracten nicht empfohlen werden kann.

Es scheint somit, nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen, nur eine Methode als für den genannten Zweck vollständig zuverlässig betrachtet werden zu können, nämlich die Schlösing'sche. Die Genauigkeit derselben ist durch die Prüfungen von Fresenius *) und Frühling **) festgestellt worden. Auch im hiesigen Laboratorium ist sie sowohl früher ***) als auch in neuester Zeit geprüft und bei einer grossen Reihe von Salpetersäurebestimmungen angewendet worden und wir können dieselbe, nach den hier gemachten Erfahrungen, als eine nicht nur zuverlässige, sondern auch bequeme Methode empfehlen.

II.

Durch die Untersuchungen von Schlösing, Frühling und Grouven, Sutter †), Hosaeus u. A. ist nachgewiesen worden, dass die Salpetersäure (in Form von salpetersauren Salzen) eine in den Pflanzen sehr verbreitete Verbindung ist. Ist auch ihre Menge in der Regel nur sehr gering, so gibt es doch einige Pflanzen, welche einen verhältnissmässig bedeutenden Gehalt an derselben zeigen. So hat man in Rüben bis zu 3,5 Proc. ††), im Taback bis zu 6 Proc. NO_5 †††) gefunden.

---

*) Diese Zeitschrift Bd. 1. S. 38.

**) Landwirthsch. Versuchsstat. IX. S. 14 und 150.

***) Durch Prof. Stohmann, vergl. Henneberg und Stohmann, Beiträge zu einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer. I., S. 259.

†) Oekonom. Fortschritte. I., S. 97.

††) Sutter, a. a. O., S. 107. Im Laboratorium zu Weende wurden bis zu 3 % gefunden.

†††) Schlösing, Journ. f. prakt. Chem. 62, S. 166.

Man kann nun fragen, ob für solche Salpetersäure enthaltende Pflanzenstoffe die Will-Varrentrapp'sche Methode der Stickstoffbestimmung noch anwendbar ist, d. h. ob man nach derselben den Gesammtstickstoff, inclus. des Stickstoffs der Salpetersäure, in Form von Ammoniak erhält. Man hat öfters angenommen, dass, bei einem geringen Salpetersäure-Gehalt wenigstens, diess der Fall sei; doch liegen so viel mir bekannt ist, experimentelle Beweise dieser Annahme nicht vor.

Einige im hiesigen Laboratorium angestellte Versuche haben nun in der That bewiesen, dass diese Annahme eine berechtigte ist. Die Resultate dieser Versuche stelle ich im Folgenden zusammen.

1. In der Trockensubstanz einer Runkelrübe, welche 3,13 Proc. NO_5 enthielt, wurde der Stickstoff einerseits nach der Will'schen, andrerseits nach der Dumas'schen Methode bestimmt.

A. nach Will.

a. 0,8385 Grm. der getrockneten Rübe gaben 0,02188 Grm. N (vorgeschl. 20 CC. SO_3, zur Sättigung nach der Verbrennung gebraucht 14,8 CC. Natronlauge *)) = 2,61 Proc. N.

b. 0,9126 Grm. ders. Substanz gaben 0,02341 Grm. N (vorgeschl. 20 CC. SO_3, gebr. 14,4 CC. NaO) = 2,57 Proc. N.

B. nach Dumas.

a. 0,8685 Grm. ders. Subst. gaben 21 CC. N bei 752 Mm. Barom. und +21° C. = 0,02359 Grm. oder 2,72 Proc. N.

b. 0,9018 Grm. ders. Subst. gaben 21,3 CC. N bei 753 Mm. Barom. und +17° C. = 0,02434 Grm. oder 2,70 Proc. N.

Zusammenstellung:

A. nach Will	B. nach Dumas
a. 2,61 Proc. N	a. 2,72 Proc. N
b. 2,57 » »	b. 2,70 » »

Der geringe Ueberschuss von durchschnittlich 0,12 Proc. N nach der Dumas'schen Methode kann wohl als nothwendiger Versuchsfehler betrachtet werden; denn bekanntlich liefert die genannte Methode in der Regel um ein Geringes zu hohe Resultate.

2. Die Trockensubstanz einer Runkelrübe, welche 0,796 Proc. NO_5 enthielt, wurde mit abgewogenen Mengen von reinem Kali-

*) 1 CC. der angewendeten Schwefelsäure entsprach 0,00392 Grm. N.; 1 CC. der Natronlauge 0,003819 Grm. N.; 20 CC. der Schwefelsäure waren = 20,53 CC. NaO.

salpeter gemischt, und zwar wurde, um eine innige Mischung zu bewirken, der Salpeter in so viel Wasser gelöst zugesetzt, dass die Lösung von dem in einem Platintiegel befindlichen, trocknen Rübenpulver vollständig aufgesogen wurde. Um das Gemisch leichter aus dem Tiegel herausbringen zu können, wurde dasselbe mit frisch ausgeglühtem schwefelsaurem Baryt gemengt, dann langsam ausgetrocknet und in der gewöhnlichen Weise mit Natronkalk geglüht.

A. Stickstoffbestimmung in der zum Mischen mit dem Salpeter angewendeten Trockensubstanz der Rübe.

0,8065 Grm. ders. gaben 0,01042 Grm. N (vorgeschl. 20 CC. SO_3, gebr. 17,8 CC. NaO) = 1,29 Proc. N.

0,8148 Grm. ders. gaben 0,01080 Grm. N (vorgeschl. 20 CC. SO_3, gebr. 17,7 CC. NaO) = 1,33 Proc. N.

Mittlerer Stickstoffgehalt der Rübe: 1,31 Proc.

B. Stickstoffbestimmung in dem Gemisch der Rübe mit Salpeter.

a. 1,066 Grm. der getrockneten Rübe, gemengt mit 0,0255 Grm. KO,NO_5 gaben 0,01730 Grm. N (vorgeschl. 20 CC. SO_3, gebr. 16 CC. NaO) = 1,58 Proc. N.

b. 0,9844 Grm. ders. Subst., gemengt mit 0,0305 Grm. KO,NO_5 gaben 0,01691 Grm. N (vorgeschl. 20 CC. SO_3, gebr. 15,6 CC. NaO) = 1,67 Proc. N.

c. 0,9768 Grm. ders. Subst., gemengt mit 0,045 Grm. KO,NO_5 gaben 0,01882 Grm. N (vorgeschl. 20 CC. SO_3, gebr. 15,6 CC. NaO) = 1,84 Proc. N.

d. 1,229 Grm. ders. Subst., gemengt mit 0,1553 Grm. KO,NO_5 gaben 0,03486 Grm. N (vorgeschl. 20 CC. SO_3, gebr. 11,4 CC. NaO) = 2,52 Proc. N.

Berechnet man nun aus dem mittleren Stickstoffgehalt der Rübe und dem Stickstoffgehalt des zugesetzten Salpeters denjenigen des Gemisches und vergleicht die berechnete mit der gefundenen Stickstoffmenge, so ergibt sich die folgende Zusammenstellung:

NO_5-Gehalt des Gemisches	Gesammtstickstoff. Berechnet	Gefunden	Differenz
a. 2,0 Proc.	1,60 Proc.	1,58 Proc.	0,02 Proc.
b. 2,4 »	1,69 »	1,67 »	0,02 »
c. 3,1 »	1,86 »	1,84 »	0,02 »
d. 6,7 »	2,72 »	2,52 »	0,20 »

Während also bei einem Gehalt des Gemisches von 2—3 Proc. NO_5 fast absolute Uebereinstimmung der berechneten und gefundenen Stickstoffmenge stattfand, trat ein Verlust von 0,20 Proc. N (= 0,0027 Grm. N) ein, als der Salpetersäure-Gehalt des Gemisches auf 6,7 Proc. gesteigert wurde. *)

3. Die Trockensubstanz einer **Runkelrübe**, welche 0,422 Proc. NO_5 enthielt, wurde in derselben Weise, wie beim vorigen Versuche, mit Kalisalpeter gemengt, und das Gemisch mit Natronkalk geglüht. Die Resultate waren folgende:

A. Stickstoffbestimmung in der zum Mengen mit dem Salpeter angewendeten Trockensubstanz der Rübe.

0,9228 Grm. ders. gaben 0,01329 Grm. N (vorgeschl. 20 CC. SO_3, gebr. 17,05 CC. NaO) = 1,44 Proc. N.

0,6546 Grm. ders. gaben 0,009085 Grm. N (vorgeschl. 20 CC. SO_3, gebr. 18,15 CC. NaO) = 1,39 Proc. N.

Mittlerer Stickstoffgehalt der Rübe: 1,42 Proc.

B. Stickstoffbestimmung in dem Gemisch der getrockneten Rübe mit Salpeter.

a. 0,9194 Grm. der getrockneten Rübe, gemengt mit 0,0430 Grm. KO,NO_5 gaben 0,01806 Grm. N (vorgeschl. 20 CC. SO_3, gebr. 15,8 CC. NaO) = 1,88 Proc. N.

b. 0,8734 Grm. ders. Subst., gemengt mit 0,0618 Grm. KO,NO_5 gaben 0,01959 Grm. N (vorgeschl. 20 CC. SO_3, gebr. 15,4 CC. NaO) = 2,09 Proc. N.

c. 0,9059 Grm. ders. Subst., gemengt mit 0,0545 Grm. KO,NO_5 gaben 0,01921 Grm. N (vorgeschl. 20 CC. SO_3, gebr. 15,5 CC. NaO) = 2,00 Proc. N.

d. 1,0116 Grm. ders. Subst., gemengt mit 0,071 Grm. KO,NO_5 gaben 0,02264 Grm. N (vorgeschl. 20 CC. SO_3, gebr. 14,6 CC. NaO) = 2,09 Proc. N.

---

*) Ein noch grösserer Verlust trat ein, als der Salpeter mit der Trockensubstanz der Rübe nicht in der beschriebenen Weise gemischt, sondern nur zusammengerieben wurde.

Zusammenstellung:

NO_5-Gehalt des Gemisches:	Gesammtstickstoff: Berechnet	Gefunden	Differenz
a. 2,8 Proc.	1,97 Proc.	1,88 Proc.	0,09 Proc.
b. 3,9 »	2,24 »	2,09 »	0,15 »
c. 3,4 »	2,13 »	2,00 »	0,13 »
d. 3,9 »	2,24 »	2,09 »	0,15 »

Bei den Versuchen mit dieser Rübe hat also stets ein geringer Verlust stattgefunden, der jedoch 0,15 Proc. nicht überschreitet.

4. Die Trockensubstanz von Tabacksblättern, welche nur eine geringe, nicht näher bestimmte Menge von Salpetersäure enthielt, wurde in der beschriebenen Weise mit Salpeter gemengt und das Gemisch mit Natronkalk geglüht. Die Resultate waren folgende:

A. Stickstoffbestimmung in der zum Mischen mit Salpeter angewendeten Trockensubstanz der Tabacksblätter.

0,9085 Grm. ders. gaben 0,01921 Grm. N (vorgeschl. 20 CC. SO_3, gebr. 15,5 CC. NaO) = 2,11 Proc. N.

0,9765 Grm. ders. gaben 0,02092 Grm. N (vorgeschl. 20 CC. SO_3, gebr. 15,05 CC. NaO) = 2,14 Proc. N.

Mittlerer Stickstoffgehalt der Tabacksblätter: 2,13 Proc.

B. Stickstoffbestimmung in dem Gemisch der Tabacksblätter mit Salpeter.

a. 0,9560 Grm. der Trockensubstanz der Tabacksblätter, gemengt mit 0,0458 Grm. KO,NO_5 gaben 0,02665 Grm. N (vorgeschl. 20 CC. SO_3, gebr. 13,55 CC. NaO) = 2,66 Proc. N.

b. 0,8800 Grm. ders. Subst., gemengt mit 0,0360 Grm. KO,NO_5 gaben 0,02379 Grm. N (vorgeschl. 20 CC. SO_3, gebr. 14,3 CC. NaO) = 2,60 Proc. N.

Zusammenstellung:

NO_5-Gehalt des Gemisches: *)	Gesammtstickstoff: Berechnet	Gefunden	Differenz
a. 2,4 Proc.	2,67 Proc.	2,66 Proc.	0,01 Proc.
b. 2,1 »	2,59 »	2,60 »	0,01 »

*) exclus. der in der Trockensubstanz der Tabacksblätter enthaltenen, geringen Menge von Salpetersäure.

Aus den im Vorstehenden mitgetheilten Versuchen darf man wohl schliessen, dass beim Glühen eines salpetersäurehaltigen Pflanzenstoffs mit Natronkalk die in der Pflanzensubstanz fein vertheilte Salpetersäure vollständig zu Ammoniak reducirt wird, wenn ihre Menge ein gewisses Maass nicht überschreitet, oder dass doch wenigstens der Verlust an Stickstoff nur ein geringer ist.

Schliesslich will ich noch einen Versuch erwähnen, eine Beobachtung des Herrn Dr. Guckelberger in Ringenkuhl — dass nach Zusatz von Natronsalpeter zu schwefelhaltigem Aetznatron beim Schmelzen Ammoniakentwicklung auftritt — auf dessen Veranlassung bei der Stickstoffbestimmung in salpetersäurehaltigen organischen Substanzen nach der Will'schen Methode zu verwerthen. Es wurden Mischungen von organischen Substanzen (Zucker und der Rübe vom Versuche 3) mit Salpeter *) und fein gepulvertem Schwefeleisen oder Schwefelkalium mit Natronkalk geglüht. Das Resultat war jedoch bei den bisherigen Versuchen ein ungünstiges: der beim Glühen des Gemisches der organischen Substanz mit Salpeter mit Natronkalk auftretende Verlust an Stickstoff war durch den Zusatz der Schwefelverbindungen nicht verringert worden.

Weende, im August 1867.

Ueber neue, zweckmässige Apparate zur Entwickelung von Wasserstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Chlor und schwefliger Säure **).

Von

Prof. **Tullio Brugnatelli.**

(Hierzu Taf. III.)

Während der letzten Monate war ich genöthigt eine grosse Menge der Gase darzustellen, welche — wie namentlich Chlor und Schwefelwasserstoff — in den Laboratorien sehr häufig zur Verwendung kommen.

*) Dessen Menge im Verhältniss zur organischen Substanz gegen die früheren Versuche bedeutend gesteigert worden war.

**) Vom Verf. in französischer Sprache mitgetheilt.

Die Reactionen, welche der Entwickelung der genannten Gase zu Grunde liegen, bieten keine Schwierigkeiten, aber die Apparate und selbst die am meisten vervollkommneten zeigten solche Missstände, dass ich den Entschluss fasste, neue, bequemere und nützlichere zu construiren.

Sie mussten demnach folgenden Bedingungen entsprechen:

1) Sich herstellen lassen aus den in den Laboratorien gewöhnlich angewandten Materialien, —

2) so functioniren, dass auf längere Dauer in gleichen Zeiten möglichst constante Gasmengen sich entwickelten, —

3) geeignet sein, nach Belieben wechselnde Gasmengen zu liefern, —

4) den entwickelten Gasen gestatten nach Bedürfniss verschiedene Spannung anzunehmen, —

5) endlich leicht und bequem zu gebrauchen sein und wenig Aufmerksamkeit Seitens des Arbeitenden erfordern.

Ich glaube, dass es mir gelungen ist das Problem, welches ich mir vorgesetzt hatte, zu lösen, und ich schmeichle mir den Chemikern einen angenehmen Dienst zu erweisen, indem ich von den neuen Apparaten Mittheilung mache, welche seit einiger Zeit in meinem Laboratorium in Gebrauch sind.

Es sind zwei. Der eine, welcher sich auch modificirt herstellen lässt, dient zur regelmässigen Entwickelung von Wasserstoff, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, — der andere hauptsächlich zur Darstellung von Chlor, aber auch zur Entwickelung von schwefliger Säure und von Schwefelwasserstoff.

1. Apparat zur Entwickelung von Wasserstoff, von Kohlensäure und von Schwefelwasserstoff.

Bei diesem Apparate (Fig. 1.) ist A eine grosse Flasche mit zwei Tubulaturen. Man verbindet die mittlere Tubulatur mit Hülfe der Glasröhre c, welche nur eben den Stopfen durchdringt, mit dem tubulirten Kolben B. Die Röhre c bildet man zweckmässig aus 2 Stücken, welche in der Mitte durch ein Stückchen Kautschukschlauch verbunden sind. Der Tubulus a*) des Kolbens nimmt die das Gas ableitende Röhre auf. In dem Stopfen des seitlichen Tubulus von A ist eine

*) Die Figur 1 zeigt den Apparat, wie er in meinem Laboratorium angeordnet ist. Die das Gas ableitende Röhre geht daselbst durch die Wand eines Abzugs hindurch.

rechtwinkelig gebogene Glasröhre eingefügt, deren einer Schenkel bis fast auf den Boden der Flasche reicht, während der andere bei b durch einen Kautschukschlauch mit dem Gefässe M in Verbindung steht. Die Glasröhre s dient als Sicherheitsrohr.

Betrachten wir nun, in welcher Weise der Apparat functionirt und setzen wir dabei voraus, es solle Wasserstoff entwickelt werden. Man stellt die zwei Flaschen auf feste Unterlagen, so dass die einwirkende Flüssigkeit, welche sich in M befindet, mit dem in B enthaltenen Zinke in gleichem Niveau ist. Das Zink bringt man in Gestalt kleiner Stücke durch a in den Kolben, nachdem man den Hals desselben mit Glassplittern gefüllt hat. In M kommt mit Schwefelsäure stark angesäuertes Wasser, es gelangt durch b nach A, füllt diese Flasche, steigt dann in den Kolben, kommt mit dem Zinke in Berührung und beginnt auf dasselbe einzuwirken. Mit Hülfe passender Holzunterlagen stellt man M höher oder niedriger, so dass die verdünnte Säure mit dem Zink in Berührung bleibt, welches auch die Spannung sein mag, die das Gas annehmen kann. — Auf diese Weise schreitet die Entwickelung des Wasserstoffs regelmässig fort, während es der Arbeitende andererseits in der Gewalt hat dieselbe zu steigern oder zu vermindern und zwar einfach dadurch, dass er durch Heben oder Senken von M grössere oder kleinere Zinkmengen mit der Säure in Berührung bringt.

Sobald die Reaction begonnen hat, sieht man sehr deutlich, dass zwei Flüssigkeitsströme durch die Röhre c hindurchgehen, der absteigende führt die dichtere Zinkvitriollösung von B nach A, der aufsteigende die verdünnte Schwefelsäure von A nach B. — In dem Maasse als sich die mit der Säure in Berührung befindlichen Stückchen Zink auflösen, gerathen die über dem Flüssigkeitsspiegel befindlichen an tiefere Stellen und kommen mit der Säure in Berührung, und die grosse Flüssigkeitsmenge, welche sich in A befindet, bedingt es, dass der Process mehrere Stunden hindurch gleichmässig bleibt.

Unerlässlich nöthig ist es, dass die Röhre c im Lichten hinlängliche Weite, wenigstens die von 1 Centimeter hat, damit der aufsteigende Strom der verdünnten Säure im richtigen Verhältniss zu der zu entwickelnden Gasmenge stehen kann; auch muss man, wenn die Entwickelung gleichmässig fortschreiten soll, Sorge tragen, dass der Hals des Kolbens B ganz mit Glassplittern gefüllt ist, weil sonst ein regelmässiges Nachfallen des Zinks zum Ersatz des gelösten nicht gesichert sein würde.

Ist die verdünnte Säure erschöpft und muss somit A entleert werden, so gibt man M eine tiefere Stellung als A, so dass die Flüssig-

keit durch die Röhre und den Schlauch b, welche dann als Heber wirken, abfliesst. Die Entleerung ist eine vollständige und A kann somit auf's Leichteste mit frischer verdünnter Säure gefüllt werden. — Will man die Reaction unterbrechen, so erniedrigt man nur M in seiner Stellung so weit, dass die Flüssigkeit im Ballon das Zink nicht mehr berührt und sofort hört natürlich die Gasentwickelung auf.

Derselbe Apparat kann auch, wie leicht einzusehen, zur Darstellung von Schwefelwasserstoff, durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Schwefeleisen, und von Kohlensäure, durch Auflösen von Marmor in Salzsäure, dienen. Will man aber im letzten Falle lange Zeit hindurch einen regelmässigen Kohlensäurestrom erzielen, so muss die Salzsäure fast frei von Schwefelsäure sein, weil sonst der sich ausscheidende schwefelsaure Kalk die regelmässige Bewegung der Flüssigkeit, die nothwendige Bedingung der constanten Entwickelung, nach und nach hemmt. Man reinigt zu dem Ende die Salzsäure durch Chlorbaryum und Abgiessen von dem abgesetzten schwefelsauren Baryt, wobei zu bemerken, dass ein ganz geringer Gehalt der Flüssigkeit an Schwefelsäure oder auch ein kleiner Ueberschuss von Chlorbaryum keinen Nachtheil bringt.

Der beschriebene Apparat arbeitet vortrefflich und hat nur den einen Fehler, dass er nicht leicht transportirt werden kann. Modificirt man denselben aber in der jetzt zu besprechenden Weise, so wird auch dieser Mangel beseitigt und der Apparat kann dann ohne Mühe transportirt werden.

Man verbindet dann, wie es Fig. 2 zeigt, die Flasche A mit dem tubulirten Kolben B mit einem Stück einer starken Glasröhre von möglichst grosser lichter Weite. Die Flasche M bleibt weg und wird durch die Röhre r ersetzt, der eine genügende Höhe zu geben ist. Sie wird mittelst eines Kautschukschlauches mit der Röhre b verbunden und mit Bindfaden bei a angeheftet. Die Entwickelungsflüssigkeit wird durch die Röhre r eingegossen. Ist die Säure erschöpft, so richtet man Schlauch und Röhre abwärts und benutzt den so entstandenen Heber zur Entleerung der Flasche A. — Soll die Entwickelung unterbrochen werden, so schliesst man den Quetschhahn m. Das sich entwickelnde Gas treibt alsdann die Flüssigkeit zurück und die Entwickelung hört auf. Selbstverständlich muss dann die Röhre m eine genügende Capacität haben, um die zurücktretende Flüssigkeit aufzunehmen; man verbindet sie daher oben durch Anlöthen oder mittelst eines Stopfens mit einer genügend weiten Glasröhre.

Man kann auch bei dieser Einrichtung an dem Ballon B eine

besondere Sicherheitsröhre anbringen, aber es wird diess meistens ganz überflüssig sein. Die Röhre b ist oben ein wenig gebogen, damit der Schlauch — wenn er zum Behufe der Entleerung von A nach unten gewendet wird — sich nicht zu leicht schliesse. Dass alle Stopfen an dem Apparate gut schliessen müssen, ist selbstverständlich. Der genannte Apparat erfüllt wie der erstbeschriebene die oben gestellten Bedingungen, lässt sich dabei leicht transportiren und verbindet Eleganz mit Festigkeit.

2. Apparat zur Entwickelung von Chlor und von schwefliger Säure.

Jedermann kennt die Unannehmlichkeiten, denen man bei der Entwickelung von Chlor ausgesetzt ist. Der mit Braunsteinpulver und Salzsäure beschickte Kolben liefert anfangs eine reichliche Menge Chlor, aber schon nach kurzer Zeit lässt die Entwickelung bedeutend nach. Man muss jetzt umschütteln, von Neuem Säure zufügen, und die halb erschöpfte Säure häufig entfernen. Diess Alles ist nicht allein mit Braunsteinverlust verbunden, sondern man hat auch ein Zerbrechen des Apparates zu befürchten und immer ist die Sache für den Operirenden unangenehm, zumal er auch die leicht verderbenden Stopfen öfters erneuern muss. Bei meinem Apparate wird diess Alles vermieden, er liefert einen gleichmässigen Chlorstrom und zwar je nach Belieben einen schwachen oder einen starken. So gleichmässig freilich wie bei den früher erwähnten Apparaten ist die Entwickelung des Gases nicht, sie ist aber doch sehr bemerkenswerth.

In Fig. 3 ist A ein tubulirter Kolben, wie man sie bei Destillationen als Vorlage zu gebrauchen pflegt, von etwa 2 Liter Capacität. Man fügt in die Tubulatur b einen Heber, welcher bis zum Boden des Kolbens reicht und in den Hals desselben einen doppelt durchbohrten Stopfen. In die eine Bohrung ist eine hinlänglich weite Trichterröhre eingefügt, welche innen so weit in den Kolben reicht, dass ihre Oeffnung bei der Entwickelung in die Salzsäure taucht, aussen aber aufwärts gebogen ist. Diese Röhre dient einerseits zum Eingiessen der Säure, anderseits als Sicherheitsröhre. Die zweite Bohrung trägt die Gasentwickelungsröhre; ihr in den Kolben reichendes Ende ist schief abgeschnitten.

Beim Gebrauch des Apparates fügt man erst den Heber ein, füllt dann den Kolben mindestens zum dritten Theil mit Stücken von hinlänglich weiten Glasröhren an und lässt nun den Braunstein in der

Halsweite entsprechenden Stücken auf die Glasröhrenstücke gleiten. Auf diese Weise ist der Braunstein stets in Berührung mit der Salzsäure und nie mit der schweren Manganchlorürlösung; welche sich bei der Zersetzung bildet. Man dreht nun den die zwei Röhren tragenden Stopfen in den Hals, setzt den Kolben in ein Sandbad und befestigt ihn daran mit Eisen- oder besser mit Silber-Draht. Nachdem dasselbe auf einen Ofen gestellt worden, giesst man durch c so viel Salzsäure ein, dass der Braunstein bedeckt wird und taucht, wenn das Chlorgas eine beträchtliche Spannung bekommen soll, den Heber in ein Quecksilber enthaltendes Glas.

Kaum ist die Salzsäure mit dem Braunstein in Berührung, so bildet sich eine schwarze schwere Flüssigkeit, welche man im Allgemeinen als eine Lösung von Manganhyperchlorid zu betrachten pflegt, und die bei mässigem Erhitzen Chlor entweichen lässt. Die Reaction, welche das Chlor liefert, ist nicht die, welche man gewöhnlich angibt, sondern sie gründet sich auf die Zersetzung der schweren Hyperchloridlösung, welche sich anfangs reichlich bildet, deren Bildung aber in dem Maasse verlangsamt wird als die Säure sich vermindert. Eine Mischung, in welcher noch freie Säure vorhanden, die aber nur noch wenige Blasen von Chlorgas liefert, nimmt, wenn man sie stehen lässt, nach einigen Stunden eine schwarze Farbe an und entwickelt dann beim Wiedererhitzen unter Verlust der schwarzen Farbe wieder eine reichliche Menge an Chlor, so dass man — wenn die Gasentwickelung intermittirend ist — die Säure gänzlich erschöpfen kann.

Hat man den Apparat einmal erhitzt, so tritt sogleich eine reichliche Chlorentwickelung ein, welche etwa 2 Stunden gleichmässig fortdauert ohne dass man genöthigt wäre weiter zu erhitzen; eine erhöhete Temperatur wird erst nöthig, wenn die Säure schon halb erschöpft ist.

Hört endlich die Chlorentwickelung auf, so entfernt man einfach die erschöpfte Flüssigkeit, indem man den Heber in Function setzt, sei es dadurch, dass man in den Kolben etwas Luft einbläst oder durch den Druck des Gases selbst bei Verschluss der dasselbe ableitenden Röhre oder auf beliebige sonstige Art. Die Flüssigkeit wird auf diese Weise vollständig entleert.

Soll die Salzsäure ganz aufgebraucht werden, so muss man die Operation so einrichten, dass man am Ende des Tages zu einem bestimmten Ziele gelangt; lässt man dann die Mischung über Nacht stehen, so liefert sie am folgenden Tage beim Erhitzen wieder reichliches Chlor.

Es muss noch hervorgehoben werden, dass der Apparat sehr gut

auch dann dient, wenn man sehr grosse Quantitäten von Chlor wünscht, dann muss man etwas Salzsäure opfern, indem man die noch nicht völlig erschöpfte Säure entfernt und durch frische ersetzt.

In einen Kolben von etwa 2 Liter Inhalt kann man bequem mehr als 1 Kilogramm Braunstein bringen. Derselbe wird bei der Chlorentwickelung ganz verbraucht und erst wenn diess geschehen, ist man genöthigt die Stopfen zu öffnen, wesshalb dieselben länger halten, als diess sonst der Fall. Auch die Salzsäuremenge, welche bei der Entwickelung auf einmal zur Anwendung kommt, ist sehr beträchtlich und übersteigt 1 Liter.

Sollen kleinere Chlormengen entwickelt werden, so gibt man dem Apparate kleinere Dimensionen (Fig. 4). Der Kolben hat alsdann etwa 200 CC. Inhalt; man stellt und bindet ihn auf eine Unterlage von Eisen, nachdem man seine untere Partie mit einem Drahtnetz umgeben hat. Bei gelindem Erwärmen liefert ein Apparat von dieser Grösse immerhin einige Liter Chlorgas.

Dieselben Apparate können auch zur Darstellung schwefligsauren Gases durch Erhitzen von Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure und zur Gewinnung von Schwefelwasserstoffgas durch Erhitzen von Schwefelantimon mit Salzsäure dienen.

Um die Vortheile derselben hervorzuheben, genügt es anzuführen, dass man in sehr kurzer Zeit und ohne grosse Mühe auf Ueberwachung der Operation zu verwenden beträchtliche Mengen chlorürter Verbindungen darstellen kann. Ich überzeugte mich hiervon bei Darstellung von Chlorbenzoyl, von Oel der Holländischen Chemiker etc. Letzteres erhält man — was ich hier nebenbei bemerke — leicht durch eine geringe Modification des gewöhnlichen Verfahrens. Man leitet nämlich durch den Tubulus einer heisses Wasser enthaltenden Retorte 2 Röhren, von welchen eine das Chlor, die andere das schwere Kohlenwasserstoffgas zuführt, welches man in einem Gasometer aufgesammelt hat. Die heissen Gase mischen und verbinden sich und das Product sammelt sich in einer mit der Retorte verbundenen Vorlage. Hat man einmal das Zuströmen der Gase geregelt, so erfordert die Operation — wenn man vom Nachfüllen des Wassers in das Gasometer absieht — keine weitere Arbeit und liefert das Product in reichlicher Menge.

Ich bin überzeugt, dass die Apparate, welche ich im Vorstehenden beschrieben habe, eben weil sie so wenig Ueberwachung erfordern, so regelmässig functioniren und dabei einen relativ geringen Aufwand an Material verlangen, in kurzer Zeit die jetzt zur Erzeugung der genannten Gase in den Laboratorien gebräuchlichen Apparate verdrängen

werden. — Diejenigen, welche damit einen Versuch machen wollen, möchte ich nur darauf aufmerksam machen, dass die Apparate vollkommen gut construirt werden und dass die mitgetheilten Anweisungen genau befolgt werden müssen.

Ueber die Flüssigkeiten, welche beim Sieden stossen *).

Von

Dr. **Pietro Pellogio.**

Nach den schönen Erfahrungen Dufour's über einige Eigenthümlichkeiten, welche man bei dem Sieden der Flüssigkeiten beobachtet, und nach Entwickelung der Theorie dieser Erscheinungen durch Boutan, forderte mich Herr Professor Brugnatelli auf einige Versuche über den Gegenstand anzustellen, im Hinblick darauf, dass solche zu einer nützlichen Anwendung führen könnten. — Ich unternahm es daher das Verhalten der Flüssigkeiten zu studiren, welche beim Sieden stossen und wählte unter diesen den Methylalkohol, die Schwefelsäure und die Rückstände von der Destillation des Petroleums.

Ich hatte dabei die Absicht zu erforschen, ob die in diesen Flüssigkeiten gelöste Luft — wie diess nach der Theorie von Dufour und von Boutan der Fall sein soll — wirklich eine merkliche Einwirkung auf die Art wie sie sich beim Sieden verhalten, ausübt und — wenn diess der Fall — einen Apparat zu construiren, welcher ein leichtes Sieden derselben gestattete, sei es, dass er das Stossen ganz hinderte, sei es, dass er es möglichst verminderte, und so die grossen Unannehmlichkeiten vermeiden liesse, welche das Stossen siedender Flüssigkeiten stets im Gefolge hat.

Ich übergehe die von mir angestellten zahlreichen vergeblichen Versuche und nicht zum Ziele führenden Apparate und spreche nur von einem Apparate, welcher bei grösster Einfachheit die nothwendigen Bedingungen vereinigt, um das zweite von den oben genannten Zielen erreichen zu lassen.

*) Von dem Verf. in französischer Sprache mitgetheilt.

Der Apparat besteht aus einer tubulirten Retorte mit angefügter Vorlage; in den Tubulus der ersten ist ein Glasrohr von möglichst grosser lichter Weite eingefügt; es taucht in die Flüssigkeit ein und geht fast bis zum Boden der Retorte; aussen ist es rechtwinkelig gebogen und fast zur Dicke eines Haarröhrchens ausgezogen, so dass demnach die Communication mit der äusseren Luft hergestellt ist. — Lässt die Natur der Flüssigkeit es nicht zu, dass man das Rohr mittelst eines Korks einfügt, so muss man das Glasrohr von der Dicke wählen, dass es die Tubulatur an und für sich schon verschliesst und die Fugen aussen mit etwas Thon verstreichen.

Ich versuchte in dem Apparate zunächst die Destillation wasserfreien Methylalkohols, und da ich fürchtete die beobachtete ruhige Destillation desselben könne eine Folge der gänzlichen Abwesenheit von Wasser sein, wiederholte ich den Versuch mit etwa 200 Grm. käuflichen Methylalkohols; aber immer erfolgte das Sieden ganz ruhig, genau so wie es bei Wasser oder gewöhnlichem Alkohol eintritt.

Nun nahm ich eine etwa 2 Liter fassende Retorte, füllte sie zu zwei Dritteln mit concentrirter Schwefelsäure, fügte das den Tubulus schliessende Glasrohr ein, verstrich die Fugen mit Thon und erhitzte direct über Kohlenfeuer. Selbst unter diesen Umständen und bei sehr lebhaftem Sieden trat kein Stossen ein. Nur vor dem Sieden und beim Beginnen desselben ist ein kleines Geräusch wahrnehmbar, aber dabei hat es auch sein Bewenden. Das Sieden setzt sich mit grösster Ruhe fort, während die meisten Blasen sich vom Boden der Retorte aus rings um das Rohr herum entwickeln. Beim Aufstellen des Apparates hat man Sorge zu tragen, dass kein Thon in die Retorte fällt, denn er würde sich daselbst in feines Pulver zertheilen und zu heftigem Stossen Veranlassung geben.

Den dritten Versuch stellte ich mit einer Mischung von 2 Theilen Destillationsrückstand von Petroleum und 1 Theil Wasser an und bediente mich dabei einer Retorte von etwa 1 Liter räumlichem Inhalt. — Um darzuthun, wie gefährlich die Destillation einer solchen Mischung ist, genügt es zu sagen, dass bei einer solchen, die nach gewöhnlicher Art ausgeführt wurde, ein einziger Stoss veranlasste, dass ein grosser Theil der in die Höhe gerissenen Flüssigkeit in die Vorlage geworfen wurde und die Retorte aus dem Ofen flog. — Unter Anwendung des oben angegebenen Apparates dagegen verläuft die Destillation ruhig, selbst wenn man bis zu sehr lebhaftem Sieden erhitzt.

Nach diesen Resultaten glaube ich schliessen zu dürfen, dass dieselbe Methode der Destillation sich bei allen unter Stossen siedenden

Flüssigkeiten nützlich erweisen wird und unterlasse daher nicht meine Beobachtungen einfach mitzutheilen, ohne auf eine theoretische Erklärung der Sache einzugehen.

Ein Theil meiner Aufgabe erscheint somit gelöst; was die Einwirkung der Luft auf das Sieden der Flüssigkeit betrifft, so behalte ich mir vor später auf den Gegenstand zurückzukommen, wenn die Versuche, mit denen ich beschäftigt bin, hinlänglich wichtige Resultate liefern.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Vereinfachter Apparat zur gasvolumetrischen Analyse.

Von

Gustav Rumpf.

Die gasvolumetrische Kohlensäure- und Stickstoffbestimmung hat durch die Arbeiten von Dietrich *) einen solchen Grad von Genauigkeit und Einfachheit erreicht, dass ein Jeder, der sich im Besitze des dazu nöthigen Apparates befindet, sie stets allen anderen Methoden vorziehen wird, wenn es sich um rasche Ausführung des Versuches oder um ganze Versuchsreihen handelt. Der nachstehende Apparat bietet den Vortheil, dass er leicht aus den in jedem Laboratorium vorhandenen Gegenständen zusammengestellt werden kann.

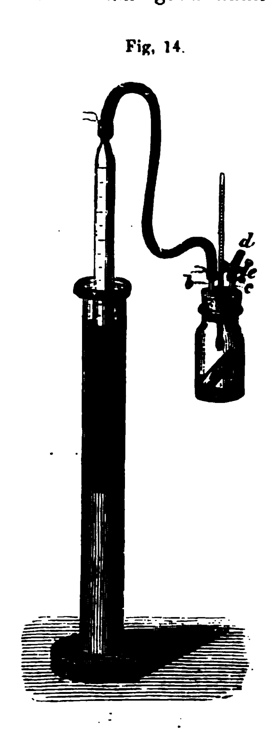
Die Construction ist leicht aus der Figur 14 ersichtlich. Als Messcylinder dient eine gewöhnliche Quetschhahnbürette, von 30—50 CC. Inhalt. Diese wird verkehrt in einen weiteren Glascylinder getaucht; an ihrem ausgezogenen Ende ist ein möglichst dichter Kautschukschlauch befestigt, der sie luftdicht mit dem Entwickelungsgefäss a verbindet. Letzteres ist durch einen dreifach durchbohrten Kautschukstopfen fest verschlossen. Zwei Durchbohrungen tragen die kurzen Glasröhren b und c, von denen die erste die Verbindung mit der Bürette, die zweite aber die Communication mit der Atmosphäre durch den Kautschuk-

---

*) Diese Zeitschrift Bd. 3. 162, — Bd. 4. 141 und Bd. 5. 36.

schlauch d herstellt, der durch den Quetschhahn e geschlossen ist. Die mittlere Durchbohrung trägt ein Thermometer. Will man nun einen Versuch, etwa eine Kohlensäurebestimmung, ausführen, so verfährt man ganz ähnlich wie bei dem Apparat von Dietrich. Man gibt die abgewogene Substanz in das Entwickelungsgefäss, füllt die Röhre f mit einer abgemessenen Menge Salzsäure und drückt den Stopfen fest auf. Nun öffnet man den Quetschhahn, taucht die Bürette bis zum obersten (eigentlich untersten) Theilstrich ein und schliesst den Quetschhahn wieder. Man neigt nun das Entwickelungsgefäss und lässt die Säure zu der Substanz fliessen. Hat die Gasentwicklung aufgehört, so drückt man die Bürette, indem man sie an dem Kautschukschlauch anfasst, so tief in das Quecksilber, dass der Spiegel innen und aussen gleich hoch steht. Liest man nun die Anzahl der CC. sowie den Stand des Thermometers und Barometers ab, so ergibt eine durch die Tabellen von Dietrich sehr vereinfachte Rechnung das Gewicht des entwickelten Gases. Das Verkehrtablesen auf der Bürette bietet nach den ersten Versuchen keine Unbequemlichkeit mehr.

Fig. 14.



Die nachstehenden Versuche mögen als Maassstab für die Genauigkeit des Apparates dienen:

Kohlensäurebestimmung.

I. 0,3223 Grm. kohlensaurer Kalk gaben bei 19° C. und 750 Mm. Barometerstand 74,0 CC. Kohlensäure. Absorption = 5,68 CC., zusammen 79,68 CC. — Gewicht eines CC. unter diesen Umständen gleich 1,77498 Milligramm. Die 79,68 CC. somit gleich 141,4304 Milligramm, d. i. gleich 43,88 Proc. anstatt 44,00 Proc.

II. 0,064 Grm. kohlensaurer Kalk gaben 12,7 CC. Kohlensäure bei 21° C. und 732 Mm. Barometerstand. Absorption gleich 3,71 CC. zusammen 16,41 CC. 1 CC. wiegt unter diesen Umständen 1,71454 Milligramm, die 16,41 CC. somit 28,1356 Milligramm, gleich 43,96 Proc. anstatt 44,0.

III. 0,105 Grm. kohlensaurer Kalk gaben 21,8 CC. bei 20° C. und 732 Mm. Barometerstand. Absorption = 4,96 CC., zusammen 26,76 CC. zu 1,72305 Milligramm gibt 46,1088 Milligramm = 43,91 Proc. statt 44,0.

Stickstoffbestimmung.

1,2500 Grm. Chlorammonium wurden in Wasser zu 125 CC. Flüssigkeit aufgelöst.

I. 5 CC. dieser Lösung gaben bei 23° C. und 724 Mm. Barometerstand 12,0 CC. Stickgas. Absorption = 0,33 CC., zusammen 12,33 CC. — 1 CC. Stickgas wiegt unter diesen Umständen 1,07226 Milligramm, 12,33 CC. wiegen somit 13,2209, gleich 26,44 Proc. anstatt 26,19 Proc.

II. 10 CC. derselben Lösung gaben bei 20° C. und 750 Mm. Barometerstand 22,80 CC. Stickgas. Absorption 0,61 CC., zusammen 24,12 CC. zu 1,12867 Milligramm gleich 26,42 Milligramm, gleich 26,42 Proc. anstatt 26,19.

Dieselbe Genauigkeit zeigten die mit Aluminium zum Behufe der Salpetersäurebestimmung angestellten Versuche.

Analyse des Niederschlags, welcher beim Kochen einer mit kohlensaurem Ammon übersättigten Lösung eines Uranoxydsalzes entsteht.

Von

Aug. Souchay.

Mitgetheilt von R. Fresenius.

Die Thatsache, dass der Niederschlag, welchen kohlensaures Ammon in Uranoxydsalzlösungen erzeugt, sich bei Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst, während diess bei Eisenoxyd, Thonerde etc. nicht der Fall ist, dient bekanntlich als Grundlage mancher analytischen Trennungsmethoden, — und die weitere, dass aus der Lösung des kohlensauren Uranoxyd-Ammons in kohlensaurem Ammon beim Sieden das

Uran sich fast vollständig in Gestalt eines schön gelben, beim Glühen Uranoxyduloxyd hinterlassenden Niederschlages ausscheidet, als einfaches Mittel zur Darstellung reiner Uranpräparate.

Da man somit beim Arbeiten mit Uran oft in die Lage kommt, die genannte Lösung und den daraus beim Kochen entstehenden Niederschlag darzustellen, so ist es gewiss auffallend, dass die Angaben über die Zusammensetzung des letzteren so sehr widersprechend sind.

Während Arfvedson angibt, der Niederschlag sei Uranoxyd mit wenig Ammoniak und Kohlensäure, ist er nach Peligot Uranoxyd-Ammoniak und nach Ebelmen Uranoxydhydrat, welches noch 2 Proc. Ammoniak aber keine Kohlensäure enthält.

Um diese Widersprüche aufzuklären, habe ich Herrn Aug. Souchay gebeten, den Niederschlag einer neuen Untersuchung zu unterwerfen und derselbe hat die Analyse mit grosser Sorgfalt ausgeführt. Zuerst mag bemerkt werden, dass der Niederschlag, so oft man denselben auch darstellen mochte, auch nach bestem Auswaschen beim Auflösen in Salzsäure stets eine zwar nicht bedeutende aber doch höchst deutliche Kohlensäureentwickelung bemerken liess.

Der reine Niederschlag wurde im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen getrocknet und auf folgende Art analysirt.

1. Bestimmung des Uranoxyds und der Kohlensäure.

Um diese beiden Bestandtheile in einer Operation zu bestimmen wurde die in einem Porzellanschiffchen enthaltene Substanz in einer kurzen, hinten zu einer Spitze ausgezogenen Röhre von schwer schmelzbarem Glase vorsichtig und so erhitzt, dass sich in der Glasröhre kein Wasser ansammeln konnte. Zuletzt steigerte man die Erhitzung so stark, dass bezüglich vollständiger Ueberführung der Verbindung in Uranoxyduloxyd ein Zweifel nicht bleiben konnte. Die entweichenden Gase passirten zuerst eine kleine U-förmige Röhre, welche mit concentrirter Schwefelsäure benetzte Glassplitter enthielt, dann eine gleich gestaltete aber Natronkalk enthaltende Röhre. Nach Beendigung des Glühens wurde die Spitze der Röhre abgebrochen, etwas trockne und kohlensäurefreie Luft durch den Apparat gesaugt und nach dem Erkalten das erhaltene Uranoxyduloxyd wie die Zunahme der Natronkalkröhre bestimmt.

Die Bestimmung der Gewichtszunahme der Schwefelsäureröhre war ohne Belang, da dieselbe nicht nur das Wasser der Substanz, sondern auch solches aufgenommen hatte, welches aus Wasserstoff des Ammoniaks

und dem vom Uranoxyd abgegebenen Sauerstoff stammte, und ausserdem einen Theil unzersetzten Ammoniaks.

a) 0,744 Grm. Substanz lieferten 0,6085 Grm. Uranoxyduloxyd und 0,0200 Grm. Kohlensäure.

b) 0,8206 Grm. lieferten 0,6707 Grm. Uranoxyduloxyd und 0,0200 Grm. Kohlensäure.

Somit enthielt der Niederschlag

	Nach a.		Nach b.		Im Mittel.
Uranoxyd	83,33	—	83,28	—	83.31
Kohlensäure	2,68	—	2,43	—	2,56
Wasser und Ammoniak	13.99	—	14,29	—	14.13
	100.00		100,00		100,00.

2. Bestimmung des Ammoniaks.

a. Man erhitzte die abgewogene Menge der Substanz in einem kleinen Kolben mit reiner Natronlauge, fing das ausgetriebene Ammoniak in Salzsäure auf, führte den gebildeten Salmiak in Ammoniumplatinchlorid über und wog das daraus durch Glühen erhaltene Platin.

1,4781 Grm. lieferten 0,2119 Grm. Platin, entsprechend 2,46 Proc. Ammoniak.

b. 1,1122 Grm. lieferten 0.1699 Grm. Platin, entsprechend 2,62 Proc. Ammoniak.

c. 0,4008 Grm. Substanz wurden in ganz wenig starker Salzsäure gelöst, dann Platinchlorid und eine reichliche Menge absoluten Alkohols zugesetzt. Nach längerem Stehen filtrirte man das ausgeschiedene Ammoniumplatinchlorid ab und wog das bei 100° C. getrocknete. Man erhielt 0,1366 Grm. entsprechend 2,59 Proc. Ammoniak.

Im Mittel der 3 Analysen beträgt somit der Gehalt an Ammoniak 2,56 Proc.

Zieht man diesen Gehalt ab von dem zuvor für Wasser und Ammoniak erhaltenen Mittelwerth, so bleibt für Wasser 11,57 Proc.

Die Zusammensetzung des Salzes is alsdann entweder

Uranoxyd	83,31
Kohlensäure	2,56
Ammoniak	2,56
Wasser	11,57
	100,00.

oder in anderer Darstellung

			(Sauerstoffgehalt.)
Uranoxyd	83,31	—	13,91
Kohlensäure	2,56	—	1,86
Ammoniumoxyd . . .	3,91	—	1,20
Wasser	10,22	—	9,08
	100,00.		

Sonach kann der Niederschlag betrachtet werden als bestehend aus kohlensaurem Uranoxydammon, Uranoxyd-Ammon und Uranoxydhydrat in folgenden Verhältnissen:

$$Ur_2O_3, CO_2 + 2(NH_4O, CO_2), + 2(NH_4O, 2\,Ur_2O_3), + 10(Ur_2O_3, 3\,HO).$$

Eine diese Verbindungen in den angegebenen Verhältnissen enthaltende Substanz besteht nämlich in 100 Theilen aus

Uranoxyd	83,08
Kohlensäure	2,54
Ammoniumoxyd . . .	4,00
Wasser	10,38
	100,00,

welche Zusammensetzung mit der oben gefundenen sehr nahe übereinkommt.

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure im Phosphorit nebst Mittheilung der Analysen des Phosphorits und Staffelits aus dem Lahnthal.

Von

R. Fresenius.

Seit der Phosphorit in immer grösseren Mengen zur Darstellung von Superphosphat angewandt wird, ist die Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphoriten eine sich oft wiederholende Aufgabe der analytischen Laboratorien geworden. Obgleich nun dieselbe seit genauer Ermittelung der Umstände, unter denen die salpetersaure Lösung des molybdänsauren Ammons die Phosphorsäure vollständig ausfällt, (vergl. diese Zeitschr. 3. S. 446) keine besonderen Schwierigkeiten bietet, so lehrt doch die Erfahrung, dass die von verschiedenen Chemikern bei Analyse einer und derselben gepulverten Probe erhaltenen Resultate nicht immer

den erforderlichen Grad von Uebereinstimmung zeigen. Ich bin daher schon wiederholt mündlich und brieflich aufgefordert worden, die von mir befolgte Methode mitzutheilen und glaube somit durch die nachstehende genaue Beschreibung derselben einem gewissen Bedürfnisse zu entsprechen, wennschon ich mir recht wohl bewusst bin, dass das Verfahren nichts wesentlich Neues enthält.

Man erhitze etwa 0,5 Grm. des sehr fein zerriebenen Phosphorits, welcher gewöhnlich im lufttrockenen Zustande der Analyse unterworfen wird, in einer kleinen Kochflasche mit etwa 8 CC. starker (rauchender) Salzsäure etwa 1 Stunde lang auf dem Wasserbade. Es erfolgt auf diese Weise sicher vollständige Zersetzung und Lösung alles Löslichen. Gewöhnlich bleibt eine ganz geringe Menge eines weissen, sandigen Pulvers ungelöst, die Lösung hat meist eine gelbe Farbe. Man verdampft dieselbe in einer Porzellanschale im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit 2 CC. Salzsäure, fügt nach einiger Zeit 10 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zu, verdünnt mit Wasser, filtrirt, verdampft Filtrat und Waschwasser im Wasserbade fast zur Trockne, löst den Rückstand in 5 CC. Salpetersäure auf, giesst die Lösung in ein Becherglas, spült die Schale zuerst mit ein wenig Wasser, dann mit der zur Fällung der Phosphorsäure bestimmten, nach meiner Anl. zur qualit. chem. Analyse, 12. Aufl. S. 71 bereiteten, und somit 5 Proc. Molybdänsäure enthaltenden, salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammon aus und stellt die Flüssigkeit 12 Stunden an einen etwa 40° C. warmen Ort. Weil in dem gelben Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon auf 1 Th. Phosphorsäure etwa 30 Thle. Molybdänsäure kommen, und ausserdem Molybdänlösung in beträchtlichem Ueberschuss vorhanden sein muss, um den Niederschlag in der vorhandenen Flüssigkeit ganz unlöslich zu machen, so muss man — da die Phosphorite 25—35 Proc. Phosphorsäure zu enthalten pflegen — von vornherein 150—200 CC. der Molybdänsäurelösung zusetzen.

Nachdem der Niederschlag sich vollständig ausgeschieden hat, nimmt man eine klare Probe der überstehenden Flüssigkeit heraus, fügt ein etwa gleiches Volumen der Molybdänsäurelösung zu und erwärmt eine Stunde lang gelinde. Bleibt die Probe vollkommen klar, so ist die Ausfällung der Phosphorsäure beendigt, scheidet sich aber noch ein gelber Niederschlag ab, so vereinigt man die Probe wieder mit der Hauptlösung, fügt weitere Molybdänsäurelösung zu und prüft später von Neuem, ob die Phosphorsäure ganz ausgefällt ist oder nicht. — Gewöhnt man sich daran stets eine einigermaassen gleiche

Menge Phosphorit zu nehmen, verwendet man Molybdänlösung von annähernd bekanntem Gehalt und berechnet die zugesetzte Menge so, dass auf 1 Theil muthmaasslich vorhandener Phosphorsäure etwa 60 Theile Molybdänsäure kommen, so wird sich die Fällung stets schon bei der ersten Prüfung als vollständig erweisen.

Man filtrirt jetzt den gelben Niederschlag durch ein kleines Filter ab und bringt ihn so weit möglich mit Hülfe des Filtrates auf das Filter, dann wascht man das Becherglas, worin meist noch Partikelchen des Niederschlages haften, und den Filterinhalt mit einer Flüssigkeit aus, welche man durch Vermischen von 100 Theilen der Molybdänlösung, 20 Theilen Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und 80 Theilen Wasser erhalten hat, bis im Filtrate kein Kalk mehr vorhanden ist, bis somit die zuletzt ablaufenden Tropfen in mit etwas Schwefelsäure versetztem starkem Weingeist keine Trübung mehr bewirken.

Man löst nun den gelben ausgewaschenen Niederschlag in einer möglichst geringen Menge wässrigen Ammoniaks (von 0,96 spec. Gew.) auf und wäscht das Filter mit einer Mischung von 3 Theilen Wasser und 1 Theil wässrigem Ammoniak vollständig aus; dann setzt man zu der allzustark ammoniakalischen Flüssigkeit vorsichtig und tropfenweise Salzsäure, bis der wieder entstehende gelbe Niederschlag sich nicht mehr sofort, sondern schon mit einer gewissen Langsamkeit löst, fügt von der bekannten, 1 Theil krystallisirte schwefelsaure Magnesia, 1 Th. Salmiak, 8 Th. Wasser und 4 Th. wässriges Ammoniak enthaltenden und nach längerem Stehen wenn nöthig filtrirten Flüssigkeit zu und dann noch von dem aus 1 Th. wässrigem Ammoniak und 3 Thln. Wasser bestehenden verdünnten Ammoniak, bis die Flüssigkeit ziemlich genau 110 CC. beträgt, was an einer vorher an dem zur Fällung bestimmten Becherglase anzubringenden Marke zu ersehen ist. — Was die Menge der zur Fällung erforderlichen Magnesiamixtur anbelangt, so sind unter den hier gemachten Voraussetzungen in Betreff der Menge der Substanz und des Magnesiagehaltes der Lösung 10 CC. zur Ausfällung der Phosphorsäure vollkommen genügend.

Nachdem man das bedeckte Becherglas 12 Stunden hindurch ohne Erwärmen hat stehen gelassen, filtrirt man durch ein kleines Filter ab, bringt den Niederschlag mit Hülfe des erst abgelaufenen Filtrates auf das Filter und wäscht ihn mit der aus 3 Thln. Wasser und 1 Th. wässrigem Ammoniak bestehenden Flüssigkeit aus, bis die letzt ablaufenden 5 Tropfen in ganz verdünnter und mit etwas salpetersaurem Silberoxyd versetzter Salpetersäure kein Opalisiren mehr hervorbringen. Der Niederschlag wird alsdann getrocknet und wie üblich

geglüht. Zu der so erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia addirt man 0,002 Grm., als Correction für die in den 110 CC. Filtrat gelöst gebliebene phosphorsaure Ammon-Magnesia. Diese Zahl gründet sich auf die von mir früher bestimmte Löslichkeit der genannten Verbindung in Wasser, welches Ammon und etwas Salmiak enthält *). Da der Natur der Sache nach die Correction nur eine annähernde sein kann (denn die Verhältnisse zwischen Wasser, Ammoniak und Salmiak in der Flüssigkeit bleiben sich bei verschiedenen Fällungen nicht ganz gleich und sind doch auf den Grad der Löslichkeit nicht ohne Einfluss), so ist sie nur unter bestimmten Verhältnissen zulässig und erfordert namentlich, dass die Flüssigkeitsmenge, aus der sich die phosphorsaure Ammon-Magnesia abgeschieden hat, im Verhältnisse zu der Quantität des Niederschlages nicht zu gross sei; denn nur unter diesen Umständen fällt der in der Correction liegende Fehler in die zulässigen Grenzen, während er unter anderen Verhältnissen zu grossen Abweichungen Veranlassung geben kann. Ein Beispiel mag diess erläutern. Gesetzt die Löslichkeit der phosphorsauren Ammon-Magnesia habe sich in Folge eines grossen Salmiakgehaltes der Flüssigkeit im Verhältnisse 2 : 3 gesteigert, so werden 110 CC. statt 2 Milligr. 3 Milligrammen pyrophosphorsaurer Magnesia entsprechen. 220 CC. aber statt 4 Milligr. 6 Milligrammen. — Hat man nun 0,200 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia und 110 CC. Filtrat erhalten, so beträgt — unter den angenommenen Voraussetzungen — der Fehler bei der Correction etwa $^1/_{200}$ der ganzen Menge, — hat man dagegen 0,100 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia und 220 CC. Filtrat erhalten, so beträgt der Fehler 2 Milligr. auf 0,104 Grm. und somit fast $^1/_{50}$ des Ganzen.

Für das ammoniakalische Waschwasser eine Correction anzubringen halte ich für unzulässig, da man das ablaufende keineswegs als gesättigt betrachten kann. Es fehlen somit zu einer solchen Correction alle festen Anhaltspunkte.

Wenn man — um gleich von vorn herein eine salpetersaure Lösung zu erhalten — das Phosphoritpulver anfangs statt mit Salzsäure mit Salpetersäure behandelt, so bleibt sehr leicht ein geringer Antheil Phosphorsäure in dem Rückstande. Da man diesen somit doch noch einmal mit Salzsäure behandeln muss, um alle Phosphorsäure in

*) Meine Anleit. zur quantit. Analyse 5. Aufl. Analytische Belege Nr. 33, S 937.

Lösung zu bekommen, so erscheint es zweckmässiger das Phosphoritpulver, so wie ich es angerathen habe, sofort mit starker Salzsäure zu behandeln.

Die nach dem angegebenen Verfahren erhaltenen Resultate zeigen einen hohen Grad von Uebereinstimmung, wie sich aus den nachstehenden Zahlen ersehen lässt, und sind ganz zuverlässig.

Nummer des Phosphorits.	Menge der angewandten Substanz.	Gefundene Phosphorsäure in Procenten.
I.	a. 0,5720	24,37
	b. 0,4535	24,54.
II.	a 0,4464	25,96
	b. 0.4838	26,09.
III.	a. 0,5151	22,35
	b. 0.5501	22,20.
IV.	a. 0,4772	18,42
	b. 0,4032	18,69.
V.	a. 0,4374	29,58
	b. 0,6094	29,55.

Zum Schlusse theile ich die von mir ausgeführten Analysen des Phosphorits und Staffelits aus dem Lahnthale mit, die ersten, welche von diesen Mineralien überhaupt gemacht worden sind. Die Analysen sind zwar schon 1865 ausgeführt und in dem Schriftchen des Herrn Bergmeister C. A. Stein in Diez „Ueber das Vorkommen von phosphorsaurem Kalk in der Lahn- und Dillgegend, Wiesbaden bei Jul. Niedner 1865"*) mitgetheilt, scheinen aber dem chemischen Publikum kaum bekannt geworden zu sein.

I. Gelbbrauner Phosphorit von Staffel.

Spec. Gewicht 2,9907.

Kalk	45,79	Proc.
Magnesia	0,16	»
Eisenoxyd	6,42	»
Manganoxyde	Spuren-	
Thonerde	1,08	»
Kali	0,58	»
Latus	54,03	Proc.

*) Extraabdruck aus den Jahrbüchern des Nassauischen Vereins für Naturkunde, Heft XIX u. XX.

Uebertrag	54,03	Proc.
Natron	0,42	»
Phosphorsäure	34,48	»
Kohlensäure	1,51	»
Kieselsäure	4,83	»
Fluor	3,45	»
Jod	Spuren	
Chlor	»	
Wasser	2,45	»
Summa	101,17	Proc.
Für 1 Aeq. Fluor 1 Aeq. Sauerstoff ab	1,45	Proc.
	99,72	Proc.

II. Grünes, durchscheinendes, den Phosphorit incrustirendes Mineral (Staffelit).

Spec. Gewicht 3,1284.

Kalk	54,670	Proc.
Eisenoxyd	0,037	»
Thonerde	0,026	»
Phosphorsäure	39,050	»
Kohlensäure	3,190	»
Fluor	3,050	»
Wasser	1,400	»
	101,423	Proc.
Für 1 Aeq. Fluor ab 1 Aeq. Sauerstoff	1,280	Proc.
	100,143	Proc.

Bindet man die Säuren und Basen, so erhält man folgende Zusammensetzung für den Staffelit:

Basisch phosphorsaurer Kalk . . .	85,10	Proc.
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,07	»
Phosphorsaure Thonerde	0,06	»
Kohlensaurer Kalk	7,25	»
Fluorcalcium	6,26	»
Wasser	1,40	»
	100,14	Proc.

Stücke Phosphorit aus nicht vollständig aufbereitetem, nur abgeläutertem Haufwerk.

Kalk	47,31	Proc.
Magnesia	0,12	»
Kali	0,66	»
Natron	0,52	»
Eisenoxyd	3,77	»
Manganoxyde	Spuren	
Thonerde	1,67	»
Phosphorsäure	33,84	»
Kohlensäure	2,75	»
Kieselsäure	5,04	»
Fluor	2,11	»
Jod und Chlor	Spuren	
Wasser	2,74	»
	100,53	Proc.
Für 1 Aeq. Fluor ab 1 Aeq. Sauerstoff	0,84	Proc.
	99,69	Proc.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Casselmann.

Ueber die Absorption und dialytische Trennung von Gasen durch Colloïdscheidewände. Th. Graham hatte schon im vorigen Jahre in kürzeren Notizen einen Theil der Resultate seiner Untersuchungen über diesen Gegenstand veröffentlicht, die wir bereits (S. 108) mittheilten. Seitdem hat nun der Verf. seine Angaben in einer ausführlicheren Abhandlung *) ergänzt, weswegen wir noch einmal auf den Gegenstand zurückkommen, um über das für die Zwecke dieser Zeitschrift Wichtige daraus zu berichten.

Um das Verhalten einer Kautschukschicht zu verschiedenen Gasen

*) Journ. of the chem. soc. [II] 5. p. 235 — Phil. mag. (IV) Suppl. to vol. 32, pag. 503 — Pogg. Ann. 129 pag. 549.

zu studiren, bediente sich der Verf. eines Diffusiometers von 22 Mm. Durchmesser und 1 M. Länge, welches oben durch eine dünne Gypsplatte geschlossen, unten aber offen war. Eine dünne Kautschukhaut von einem kleinen Ballon wurde über das obere Ende der Röhre gespannt, und daselbst, von der Gypsplatte gestützt, mit Kupferdraht umwickelt und mit den Rändern mittels heisser Guttapercha an das Glas gekittet. Sobald diese Röhre mit Quecksilber gefüllt und umgekehrt ist, entsteht oben ein leerer Raum, in welchen allmählich die atmosphärische Luft durch die Kautschukhaut eindringt, so dass die Queksilbersäule in der Röhre herabsinkt. Um das Eindringen anderer Gase zu veranlassen, setzte der Verf. eine Kappe von dickem vulcanisirtem Kautschuk auf das Diffusiometer und kittete dieselbe mit geschmolzener Guttapercha an. Die Kappe war mit einem Ein- und Ausgangsrohr für das Gas versehen, so dass dasselbe aus dem Apparate, worin es dargestellt wurde, oder aus einem Gasometer in die Kappe oder die obere Kammer des Diffusiometers eingeleitet werden konnte, während dem Ueberschuss des Gases durch das Abzugsrohr der Austritt gestattet war. Die Gypsplatte, welche als Stütze für die Kautschukhaut diente, war so porös, dass sie den Widerstand, welchen das Gas beim Durchdringen durch die letztere erfuhr, nicht merklich erhöhete, weshalb sie, da ihr jegliche absorbirende Kraft fehlte, ganz ausser Betracht gelassen werden konnte.

Der Verf. bestimmte nun die Zeit, in welcher das Quecksilber in der Röhre unter dem Einflusse des Gases von einer bestimmten, stets constant angenommenen Anfangshöhe bis zu einem bestimmten, bei allen Versuchen gleichen Punkte sank, und fand, wenn diese Zeit für die Kohlensäure, welche die Kautschukhaut von allen Gasen am leichtesten hindurchlässt, = 1 gesetzt wird, und wenn dagegen für die Geschwindigkeit in gleichen Zeiten die des Stickstoffs, des am wenigsten zum Durchdringen geneigten Gases, als Einheit angenommen wird, folgende Unterschiede bei den verschiedenen Gasen:

	Zeit, in welcher ein bestimmtes Volum durch das Kautschuk drang.	Daraus berechnete Geschwindigkeit der Durchdringung für gleiche Zeiten.
Kohlensäure	1	13,585
Wasserstoff	2,470	5,500
Sauerstoff	5,316	2,556
Sumpfgas	6,326	2,148
Atmosphärische Luft	11,850	1,149
Kohlenoxydgas	12,203	1,113
Stickstoff	13,585	1,000.

Der Umstand, dass diese Zahlen mit den Diffusionscoëfficienten der Gase in keiner Beziehung stehen, befremdete den Verf. nicht, da er von der Ansicht ausgeht, dass die in Rede stehenden Thatsachen nicht auf gewöhnlichen Diffusionserscheinungen beruhen, sondern auf einer Verflüssigung der Gase, einer Art Auflösung in der Kautschukmasse, welche bei dem einen Gase leichter, bei dem anderen schwieriger vor sich geht, und nachher Veranlassung gibt zur Abdunstung des aufgelösten Gases in den Raum, in welchem der geringere Druck herrscht.

Um von dem Grade der Auflöslichkeit eines Gases in Kautschuk, z. B. des Sauerstoffs, eine Vorstellung zu erhalten, liess der Verf. ein aus einem grösseren Block herausgeschlagenes, 50 Grm. wiegendes Kautschukstück mehrere Tage in einer Atmosphäre von Sauerstoff verweilen. Als hierauf ein Vacuum 21 Stunden lang auf dieses Kautschuk einwirkte, zog dasselbe 6,21 CC. Gas daraus aus, von welchem 3,67 CC. Sauerstoff, 0,14 Kohlensäure und der Rest hauptsächlich Stickstoff waren. Setzt man die Kautschukmasse auf 53,8 CC., so betrug der absorbirte Sauerstoff 6,82 Proc. vom Volumen des Kautschuks, so dass hiernach der Sauerstoff in Kautschuk reichlich doppelt so löslich ist als in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. — Der Verf. machte mehr als einen Versuch die Gegenwart von freiem Wasserstoff in der Substanz des Kautschuks nachzuweisen, nachdem es einige Zeit in diesem Gase verweilt hatte, allein mit negativen Resultaten, möglicherweise, wie er meint, weil das absorbirte Gas in Folge seiner ausserordentlichen Flüchtigkeit zu rasch entwich.

Die Fähigkeit der Kautschukscheidewände, Gase unter den angegebenen Umständen durch sich hindurchzulassen, nimmt mit zunehmender Dicke derselben ab. Als der Verf. mittels des Sprengel'schen Vacuumapparates durch verschiedene Kautschukpräparate atmosphärische Luft durchsaugte, erhielt er auf 1 Quadratmeter Fläche berechnet in einer Minute die nachbenannten Mengen in CC. ausgedrückt:

Dünner Kautschukballon von etwa $^1/_{50}$ Mm. Dicke	14 bis 26,5
Gefirnisstes Seidenzeug	2,77
Kautschukplatte von 1 Mm. Dicke	0,32
Vulkanisirte Röhre von 2 Mm. Wandstärke	0,14

Das durchgesaugte Gas enthielt immer ungefähr 41 bis 42 Proc. Sauerstoff, nur bei Anwendung der Röhre, welche einen äusseren Durchmesser von 13 Mm. und eine Länge von 3,658 M. besass, am einen Ende verschlossen und am andern mit dem Sprengel'schen Apparate verbunden war, sank der Sauerstoffgehalt auf 37,8 Proc. Deshalb befürchtet der Verf., dass im letzteren Falle eine Gasdiffusion in geringem

Maasse Einfluss geäussert habe, indem der Zutritt der Luft ebenso merklich gewesen sein würde, wenn die Röhre mit irgend einem fremden Gase statt des leeren Raumes angefüllt gewesen wäre *).

Auch die Fähigkeit der Metalle, z. B. des Platinas, in höherer Temperatur Gase durch sich hindurchzulassen, erklärt der Verf. durch die Annahme, dass die Gase vorher von dem Metalle aufgelöst würden, indem er die Möglichkeit davon durch die Thatsache belegt, dass geschmolzenes Silber 18 bis 20 Volum Sauerstoff in der Rothglühhitze festhält, und es auch vom theoretischen Standpunkte aus für unzweifelhaft ansieht, dass die Fähigkeit der Gase flüssig zu werden, wie sehr sie sich auch durch Temperaturerhöhung verringert, doch niemals gänzlich verloren gehen könne. Uebrigens verwirft der Verf. die Hypothese von H. St. Cl.-Deville, nach welcher die Metalle in hoher Temperatur durch Auseinanderrücken der Molecüle eine besondere Porosität erlangen sollen, keineswegs gänzlich.

Der Verf. änderte den früher von Deville **) angestellten Versuch über das Durchdringen von Gasen durch Platina in starker Hitze dahin ab, dass er eine am einen Ende verschlossene Platinröhre von 0,812 M. Länge, 1,1 Mm. Wandstärke und 12 Mm. innerem Durchmesser, welche nicht durch Löthung zusammengefügt, sondern aus einer durch Schmelzung vereinigten Platinmasse gezogen war, durch den Sprengel'schen Apparat luftleer machte, dieselbe mit einer Porcellanröhre umgab und durch den Raum zwischen beiden Röhren ein Gas leitete. Bestand letzteres aus Luft, so blieb das Vacuum erhalten, selbst wenn die Temperatur des durch einen Ofen gelegten Röhrensystems bis zur hellen Rothgluth gesteigert wurde. Wurde dagegen Wasserstoff durch den ringförmigen Raum getrieben, so begann das Platin davon in das Vacuum durchzulassen, sobald die äussere Porcellanröhre sichtlich roth glühte, und nahm das durchtretende Gasquantum mit steigender Temperatur zu, so dass zuletzt, als ein Theil der Platinröhre von etwa 200 Mm. Länge fast weissglühend war, in 5 Min. 18,60 CC. Gas aufgesammelt wurden, was einem Durchgang von 489,2 CC. für das Quadratmeter in einer Minute entspricht. Gegen Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Chlorwasserstoff, Wasserdampf, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpf-

*) Eine solche Diffusion wurde schon von Aronstein und Sirks beobachtet. Zeitschr. f. Chem. N. F. 2 pag. 260.

**) Compt. rend. 57. pag. 975.

gas, ölbildendes Gas, Schwefelwasserstoff *) und Ammoniak zeigte sich unter denselben Umständen das Platina so gut wie undurchdringlich, denn in Zeit von einer Stunde konnte von diesen Gasen noch nicht 0,2 CC. aufgesammelt werden.

Als der Verf. durch die Platinröhre, während der sie umgebende Raum atmosphärische Luft enthielt, Wasserstoff leitete und, nachdem die höchste Temperatur eingetreten war, die Röhre auf der einen Seite abschloss, auf der andern dagegen mit einer in Quecksilber tauchenden Barometerröhre verband, beobachtete er, dass das Quecksilber sofort zu steigen begann. Nach Verlauf einer Stunde war das Quecksilber, bei einem äussern Barometerstande von 750 Mm. auf 710 Mm. gestiegen. Der Rückstand an Gas, welcher mit dem Sprengel'schen Apparate ausgezogen und aufgesammelt wurde, betrug 3,56 CC., enthielt aber nur 0,34 CC. Wasserstoff, der Rest war Stickstoff **).

Dass Platina in der Hitze Wasserstoff verdichten kann und denselben dann auch nach dem Erkalten zurückhält, davon überzeugte sich der Verf. indem er Platinstücke in einer innen und aussen glasirten Porcellanröhre in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzte und einige Zeit (etwa 20 Minuten) in einer Temperatur erhielt, welche theils über, theils unter dunkler Rothgluth lag, sodann im Wasserstoffstrome erkalten liess und schliesslich letzteres Gas durch Luft oder Stickgas ersetzte. Das geschlossene Rohr wurde dann ausgepumpt, es kam aber kein Wasserstoff in der Kälte dabei zum Vorschein. Sobald jedoch die Röhre erhitzt wurde, gab das Platina mit dem ersten Beginn des deutlichen Glühens Wasserstoff ab. Geschmiedetes, nicht geschmolzenes Platina absorbirte am meisten Wasserstoff (1 Vol. Platin 2,28 bis 5,5 Vol. Wasserstoff), weniger poröser Platinschwamm (1 Vol. bis zu 1,48 Vol. Wasserstoff), am wenigsten geschmolzenes und zu Draht ausgezogenes Metall von derselben Masse, aus welcher die oben erwähnte Röhre dargestellt war, (1 Vol. Platin 0,171 bis 0,207 Vol. Wasserstoff). Der Verf. ist geneigt diese Unterschiede durch Annahme einer

*) Der Schwefelwasserstoff zersetzte sich hierbei fast vollständig in Schwefel und Wasserstoff, von welchem letztern ein Theil in das Rohr eintrat.

**) Der Verf. hält es für schwer zu sagen, woher der Stickstoff stamme, da dessen Betrag zu gross sei, um ihn einer Verunreinigung des Wasserstoffs zuzuschreiben; er glaubt, es sei möglich, dass der Stickstoff, obwohl die Platinröhre selbst sich für ihn undurchdringlich zeigte, in dem im Platin befindlichen flüssigen oder gasförmigen Wasserstoff ein Ueberführungsmittel, einen Kanal finde, durch welchen er in das Innere der Röhre gelangen könne.

offeneren Textur in dem geschmiedeten Platina zu erklären, die dem vielleicht flüssigen Wasserstoff freieren Zutritt in das Innere des Metalls gestattet. Ein Stück Platindraht zeigte, wenn es zur vierfachen Länge ausgezogen wurde, keine grössere Absorptionsfähigkeit als vorher, so dass also letztere durch Vergrösserung der Oberfläche nicht vermehrt wird. — Als der Verf. verarbeitetes Platin (welches vor Zeiten zu einer kleinen Röhre gedient hatte, also nicht geschmolzen, sondern geschmiedet war), in der angegebenen Weise mit Wasserstoff tränkte und hierauf in einer Glasröhre eingeschlossen im Vacuum erst eine Stunde lang bei 220° erhielt, und sodann bis zu einer etwas unter der Rothgluth liegenden Temperatur erhitzte, kam kein Wasserstoff zum Vorschein; erst als die Röhre bis zum Erweichen des Glases (500°) erhitzt wurde, begann das Gas auszutreten. — Mit Wasserstoff getränktes Platina luftdicht in eine Glasröhre, die davon nahezu angefüllt wurde, während zweier Monate eingeschlossen, hatte an die Luft in der Röhre während dieser Zeit keinen Wasserstoff abgegeben. Der Verf. hält es hiernach für nöthig dem Platina eine neue Eigenschaft zuzuerkennen, nämlich das Vermögen in der Rothglühhitze Wasserstoff zu absorbiren und dieses Gas in einer Temperatur unter Rothgluth auf unbestimmte Zeit zurückzuhalten. Er redet hiervon als von einer Kraft Wasserstoff einzuschliessen und bezeichnet das Ergebniss als die Einschliessung des Wasserstoffs. — Die Befreiung des Wasserstoffs aus dem Platina erfordert stets einen in der Rothgluth liegenden Temperaturgrad, während die Absorption schon bei niedrigeren Temperaturen statt hat; Platinfolie z. B. absorbirte bei einem Versuch 0,76 ihres Volums Wasserstoff, als sie drei Stunden lang in der Atmosphäre des letzteren bei einer zwischen 97° und 100° liegenden Temperatur verweilte.

Dass der Verf. am Palladium eine weit stärkere Fähigkeit Wasserstoff einzuschliessen beobachtete als am Platin, haben wir schon (S. 109) berichtet. Ja, ersteres Metall übt dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur aus; 1 Vol. Palladiumfolie absorbirte während mehrerer Stunden bei 19° 376 Vol. Wasserstoff. — Einen kleinen Theil desselben gab sie bereits in gewöhnlicher Temperatur an ein Vacuum ab, die Hauptmenge jedoch erst in der Hitze. So bedeutende Mengen absorbirten Wasserstoffs vermögen das Gewicht des Palladiums merklich zu erhöhen (5,9516 Grm. neue Folie wog nach vierstündigem Verweilen im Wasserstoff bei 100° 5,9542 Grm.), und der absorbirte Wasserstoff besitzt eine erhöhete chemische Verwandtschaft. Als der Verf. mit Wasserstoff getränktes Palladium 24 Stunden lang

in verdünnten Eisenoxydsalz- und Kaliumeisencyanidlösungen, verdünntem Chlor- und Jodwasser im Dunkeln liegen liess, hatten sich darin beziehungsweise Eisenoxydul, Kaliumeisencyanür, Salzsäure und Jodwasserstoffsäure gebildet. — Palladium zeigt auch für verschiedene Flüssigkeiten eine verschiedene Anziehungskraft, so z. B. für Alkohol eine grössere als für Wasser. Als der Verf. 30 Grm. Palladiumschwamm 51 Stunden lang mit 9,5 CC. Weingeist von 0.893 spec. Gew. in einer verschlossenen Röhre in Berührung gelassen hatte, zeigten 3,9 CC. der von dem Metall abgegossenen Flüssigkeit das spec. Gewicht von 0,901, während der von demselben zurückgehaltene Theil, nachdem er abdestillirt war, das spec. Gew. 0,885 besass.

Eine Röhre von Palladium wirkte ganz so, wie es oben von der Platinröhre angegeben ist, nur in erhöhetem Maasse. Als Kohlengas die äussere Atmosphäre derselben bildete, begann bei 240° Gas hindurchzudringen und wurde die Durchdringung bei 270° beständig, 57 CC. in der Minute für das Quadratmeter. Das durchgegangene Gas enthielt keinen Kohlenstoff und verhielt sich wie absolut reiner Wasserstoff, weshalb der Verf. meint, dass sich mittels eines hohlen Palladiumcylinders eine quantitative Bestimmung des Wasserstoffs in einem Gasgemische bewerkstelligen lassen würde.

Osmium-Iridium absorbirt das Wasserstoffgas nicht, Kupfer nicht in sehr grosser Menge; porös, durch Wasserstoff reducirt, auf 1 Vol. Metall 0,6 Vol. Gas, in Drahtform 0,306 Vol. Gold vermag neben Wasserstoff auch andere Gase aufzulösen. Probirröllchen von feinem Gold, von Goldproben herrührend, welche einige Monate vorher ausgeführt worden waren, enthielten in 1 Vol. 2,12 Vol. Gas, welches hauptsächlich aus Kohlenoxyd bestand, daneben aber auch Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff enthielt. Dem Gewicht nach ist diese Quantität Gas natürlich zu gering, als dass sie die Genauigkeit der gewöhnlichen Goldprobe merklich zu alteriren vermöchte. — Silber vermag Wasserstoff, Kohlensäure, namentlich aber in grösserer Menge Sauerstoff aufzulösen, ohne übrigens durch letztern eine Trübung seiner glänzenden Oberfläche zu erfahren oder sonst ein Zeichen der Oxydation zu geben. 1 Vol. nahm, als aus Chlorsilber reducirtes Metall oder als Draht, 0,545 bis 0,745 Vol. Sauerstoff, als Schwamm, reducirt aus Oxyd, 6,15 bis 8,05 Vol. Sauerstoff, in letzterer Form aber auch 0,938 Vol. Wasserstoff, 0,545 Vol. Kohlensäure und 0,156 Vol. Kohlenoxyd auf.

Im Eisen fand der Verf. immer grössere oder geringere Mengen von Gasen (hauptsächlich Kohlenoxyd, geringere Mengen Kohlensäure

und Wasserstoff, nebst Spuren von Kohlenwasserstoff), welche von seiner Darstellung herrühren. So konnte er aus dünnem Eisendraht durch ein Vacuum in der Rothgluth in sieben Stunden auf 1 Vol. Metall 12,55 Vol. Gas ausziehen. Bei anderen Versuchen ergab sich, dass dieselbe Eisensorte fähig war, das 4,15 fache Vol. Kohlenoxyd direkt aufzulösen und dasselbe lange Zeit nach dem Abkühlen festzuhalten.

Graham hält*) es nicht für unmöglich, dass die im Vorstehenden angeführten Erfahrungen über die Auflösung von Gasen in Metallen ein Mittel abgeben könnten, um einiges Licht über den Ursprung solcher in der Natur im regulinischen Zustande vorkommender Metalle zu verbreiten, welche dehnbar und von colloidaler Beschaffenheit sind, wie namentlich Eisen, Platina und Gold. Man brauche nur die von denselben etwa eingeschlossenen Gase zu studiren, weil letztere derjenigen Atmosphäre entlehnt sein müssten, in welcher sich die Metalle zuletzt im glühenden Zustande befunden haben. Besonders interessante Resultate erhielt der Verf. bei der Untersuchung des durch seine grosse Dehnbarkeit und Reinheit ausgezeichneten, nur aus Metallen (90,883 Fe. 8,450 Ni, 0,665 Co, 0,002 Cu) bestehenden Meteoreisens von Lénarto. Ein Stück desselben, von 5,78 CC., wurde, nachdem es mit warmer Kalilauge behandelt, sodann wiederholt mit warmem, destillirtem Wasser gewaschen und wieder getrocknet war, in eine neue Porcellanröhre eingeschlossen, mit welcher eine Sprengel'sche Luftpumpe in Verbindung stand. In der Kälte erzeugte letztere ein vollkommenes Vacuum. so dass also das Metall kein Gas ausgab. Als jedoch die Röhre zur Rothgluth erhitzt wurde, erhielt der Verf. in 2 St. 35 M. 16,53 CC. Gas (2,85 Vol. auf 1 Vol. Metall), welches anfangs etwas Geruch besass, aber in viel schwächerem Grade als das Gas, welches das weiche Eisen im Kohlenfeuer bei seiner Darstellung absorbirt.

Diejenige Portion des Gases, welche nach Verlauf der ersten 35 Minuten aufgesammelt wurde, enthielt in 100 Theilen

85,68 Wasserstoff
4,46 Kohlenoxyd
9,86 Stickstoff;

während in dem Gase, welches unser sämmtliches terrestrisches Eisen im Kohlenfeuer aufnimmt, das Kohlenoxyd stets in hohem Grade vorherrscht. Der Verf. bemerkt noch, dass er sich vergewissert habe, dass gewöhnliches weiches Eisen nicht etwa durch die erwähnte Be-

*) Compt. rend. 64. p. 1067.

handlung mit Kalilauge etc. veranlasst wird in der Hitze Wasserstoff ausgegeben, und indem er seine Beobachtungen combinirte mit den Entdeckungen von Huggins und Miller, welche bei der Spectralanalyse des Lichtes der Fixsterne Wasserstoff auffanden, und den Beobachtungen des P. Secchi, wonach dasselbe Gas das hauptsächlichste Element einer zahlreichen Klasse von Sternen ist, schloss er, dass das Eisen von Lénarto ebenfalls aus einer Atmosphäre stammt, in welcher Wasserstoff in vorherrschender Menge vorhanden ist. Der Verf. schliesst ferner, dass die Wasserstoffatmosphäre des Sternes, aus welcher dieser Meteorit stamme und uns das Gas mit hergebracht habe, besondere Dichtigkeit besitzen müsse, da man ohne ihn einmal völlig zu erschöpfen, beinahe sein dreifaches Volumen Wasserstoff aus ihm ausziehen kann, während es, wie directe Versuche zeigten, schwer hält unter dem Druck unserer Atmosphäre weiches Eisen zur Absorption von einem grösseren, als einem dem seinigen gleichen Volum Wasserstoff zu nöthigen.

Ueber die Bereitung von reinem destillirtem Wasser. J. S. Stas hat eine neue Reihe sehr gründlicher Untersuchungen *) über die Atomgewichte gewisser Elemente durchgeführt und dabei über die Reindarstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung vieler von ihm benutzten Stoffe Versuche angestellt, deren Resultate in manchen Beziehungen für die analytische Chemie von Wichtigkeit sind. Wir werden über die Ergebnisse dieser Arbeit an den betreffenden Stellen unserer Berichte Mittheilung machen und beginnen hier mit der Bereitung des reinen destillirten Wassers **).

Der Verf. hatte in seinen „Recherches sur les Rapports Réciproques des Poids Atomiques.“ Bruxelles. 1860. p. 19 angegeben, die beste Methode bei der Darstellung von destillirtem Wasser die flüchtigen und condensirbaren organischen Substanzen zu zerstören, bestehe darin, dass man die Wasserdämpfe langsam durch eine lange, mit Thon und Sand verkittete, im Zickzack gebogene, mit oxydirten kupfernen Drehspänen gefüllte Kupferröhre gehen liesse, welche in einem Ofen zur starken Rothgluth erhitzt werde, und das condensirte Wasser noch einmal unter Anwendung eines Refrigerators aus Platin destillire. Diese Methode, in Ansehung auf die Beschaffenheit des Produktes ganz vorzüglich, ist nicht ganz be-

*) Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse, übersetzt von Dr. L. Aronstein. Leipzig 1867.

**) Daselbst, S. 110.

friedigend, wenn man grosse Quantitäten von destillirtem Wasser nöthig hat, weil, wenn der Dampfstrom etwas zu rasch durch das Rohr geht, die Temperatur dadurch hinreichend erniedrigt wird, um die Einwirkung des Kupferoxyds auf die organische Substanz zu verhindern, weshalb es nöthig ist sehr langsam zu destilliren. Dieser Umstand veranlasste den Verfasser nach einer rascher auszuführenden Methode zu suchen, und er fand dieselbe in der Anwendung eines Gemisches von mangansaurem und übermangansaurem Kali zur Zerstörung der organischen Substanz, ein Verfahren, welches im Princip mit der schon von mehreren Chemikern (Vgl. S. 252) empfohlenen Methode zur Bestimmung des Gehaltes an organischen Substanzen in natürlichen Gewässern übereinstimmt. Das mangansaure Kali wurde auf gewöhnliche Weise durch Einwirkung von Kalihydrat und chlorsaurem Kali auf Manganoxyd dargestellt, das pulverisirte Produkt mit der kleinsten zu seiner Auflösung erforderlichen Menge Wasser vermischt und damit in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlassen. Von der erhaltenen tief grünen Lösung fügte der Verf., nachdem sie sich geklärt hatte, vier bis fünf Procent zu dem für die Destillation bestimmten Wasser hinzu und liess die Mischung zur Einleitung der beabsichtigten Reaction vier und zwanzig Stunden stehen. Sodann wurden in die Blase ein oder zwei Liter derselben concentrirten Lösung von mangansaurem Kali gebracht, nebst einem gleichen Volumen Kalilauge, welche stark genug war, um das Salz in der verdünnten Lösung längere Zeit vor der Zersetzung durch die Hitze zu schützen. Hierauf wurde die Blase zu acht Zehntel mit dem Wasser beschickt, welches mit mangansaurem Kali behandelt war, und die Destillation in der gewöhnlichen Weise ausgeführt.

Nach eingetretenem Kochen muss das Feuer gemässigt werden, um ein Uebersteigen der für einige Augenblicke in ziemlich heftiges Schäumen gerathenden Flüssigkeit zu verhindern. Wenn das Schäumen nachgelassen hat, kann man aber ohne irgend einen Nachtheil ungehindert kochen. Wenn ungefähr der zwanzigste Theil übergegangen ist, ist das später Kommende vollkommen frei von organischen Materien und auch von anorganischen, wenn der Helm mit Diaphragmen versehen ist, welche die aus einer stark kochenden Flüssigkeit stets mit fortgeführten kleinen Tropfen zurückhalten. Nichtsdestoweniger unterwarf der Verf. das Wasser, so oft er es absolut frei von festen oder condensirbaren Substanzen bedurfte, einer neuen Destillation, indem er als Refrigerator eine lange, mit Gold gelöthete Platinaröhre benutzte.

Der Verf. bemerkt noch, dass er, wenn er mitunter Regenwasser

statt Quellwasser zur Destillation mit mangansaurem Kali verwendete, merkbare Ammoniakmengen im Destillat fand, was beweist, dass das mangansaure Salz das Ammoniak nicht zerstört. Er erklärt es in diesem Falle für unvermeidbar, eine zweite Destillation unter Zusatz einiger Tausendstel von saurem schwefelsaurem Kali oder Natron eintreten zu lassen.

Das so bereitete Wasser kann in einem offenen Gefäss verdampft werden, ohne dass es die geringste Spur Rückstand hinterlässt, einerlei ob man unmittelbar nach seiner Bereitung oder nach langem Stehen in einer verschlossenen Flasche oder nach dem Vermischen mit Salpeter- oder Salzsäure die Verdampfung vornimmt, während das nach der gewöhnlichen Art aus Regen- oder Quellwasser gewonnene destillirte Wasser, auch wenn es zweimal destillirt worden ist, stets flüchtige organische Materien enthält, die in einer gewissen Zeit von selbst fest werden und die durch Säuren augenblicklich in nicht flüchtige Körper verwandelt werden, was der Verf. daraus schliesst, dass sich solches Wasser zwar bei der sofort nach seiner Darstellung vorgenommenen Verdampfung vollständig verflüchtigt, nach dem Aufbewahren während einiger Tage in Porcellan- oder Platingefässen jedoch beim Verdampfen einen sehr merkbaren, bräunlich gelben, beim Glühen an der Luft vollständig verbrennenden Rückstand hinterlässt und auch nach dem Vermischen mit reiner Salz- oder Salpetersäure beim Verdampfen einen gelben Rückstand liefert.

Ueber die Darstellung völlig reinen Jods. J. S. Stas *) spricht die Ansicht aus, dass keine der bisher für die Reinigung des Jods angegebenen Verfahrungsweisen das Vertrauen verdiene, dass sie geeignet sei, ein von Chlor und Brom völlig freies Produkt zu liefern, und fand von allen Methoden, welche diesen Zweck zu erreichen versprechen, nur zwei brauchbar, nämlich die Fällung aus einer Lösung von Jod in Jodkalium durch Wasser und die Zersetzung des Jodstickstoffs (Dijodamin's beim Verf.) durch Wärme, wobei Chlor und Brom mit dem Kalium oder dem Ammonium vereinigt bleiben müssen.

Bei Verfolgung des erstgenannten Weges sättigte der Verf. eine Lösung von einem Kilogramm Jodkalium in einem Liter Wasser mit Jod (wozu fast vier Kilogramm Jod nothwendig sind), fügte hierzu so lange Wasser bis ein bleibender Niederschlag von Jod entstand, decantirte nach 24 Stunden, bestimmte mit einer Portion dieser Lösung

*) In dem auf S. 417 citirten Werk, 137.

die Wassermenge, welche nöthig war, um das Jod, das man auf diese Weise fällen kann, auszuscheiden, und vermischte die übrige Menge der Lösung, um nicht alles Jod niederzuschlagen, nur mit drei Viertel dieser Wassermenge. Das ausgeschiedene Jod destillirte er nach dem Auswaschen, und nachdem es in Wasser vertheilt war, mit Wasserdämpfen über, liess es abtropfen und trocknete es, indem er es unter eine Glasglocke neben salpetersaure Kalkerde stellte, welche stets erneuert wurde, sobald sie feucht geworden war. Dieses Salz war die einzige Substanz, welche der Verf. zum Trocknen des Jods gebrauchen konnte, da alle anderen es unrein machten. Eine völlige Austrocknung des Jods lässt sich jedoch auf diese Weise nicht bewirken. Um diesen Zweck zu erreichen und zugleich das Jod von Jodwasserstoffsäure zu befreien, mischte der Verf. dasselbe mit 5 Proc. seines Gewichtes von reinem, pulverisirtem Baryt, destillirte es in eine als Vorlage dienende tubulirte Retorte, welche von demselben Baryt enthielt, rectificirte in eine leere Retorte und destillirte es aus dieser direkt in die Gefässe, in denen es Verwendung finden sollte.

Zur Darstellung des Jodstickstoffs fügte der Verf. zu pulverisirtem Jod — er verarbeitete fast immer 500 Grm. auf einmal — unter beständigem Umrühren reines, möglichst concentrirtes Ammoniak, bis die anfangs stark dunkelbraune Flüssigkeit beinahe farblos geworden war und wusch den Jodstickstoff durch Decantation mit concentrirtem Ammoniak, welches darauf nicht einwirkt, aus. Nachdem derselbe hierdurch vom Jodammonium befreit war, brachte ihn der Verf. in einen ausgezogenen Trichter, liess das Ammoniak möglichst abtropfen und befeuchtete ihn mit Wasser. Hierbei ging seine frühere deutlich schwarze Farbe in eine bräunliche über und das Waschwasser färbte sich durch gebildetes jodirtes Jodammonium gelb bis orangebraun. Wird das so erhaltene Präparat in eine grosse Menge Wasser vertheilt, so zersetzt es sich bei gewöhnlicher Temperatur so langsam, dass z. B. zur fast vollständigen Zersetzung von 250 Grm. 4 bis 6 Wochen Zeit erforderlich sind; durch eine geeignete Temperaturerhöhung kann es jedoch sehr rasch zersetzt werden, und zwar ohne dass die geringste Gefahr dabei eintritt. Ueberhaupt zeigen die Erfahrungen des Verfassers, dass man die explodirenden Eigenschaften des feuchten Jodstickstoffs sehr übertrieben hat. Denn wiewohl derselbe im trocknen Zustande allerdings bei blosser Berührung detonirt, lässt er sich im feuchten Zustande bei gewöhnlicher Temperatur in einem Mörser mit Glasstempel völlig gefahrlos zerreiben. Obgleich der Verf. mehrere Kilogramm davon unter Händen hatte, ereignete sich nie der geringste Unfall,

wenn er ihn in dieser Weise behandelte. — In einer Temperatur von 50 bis 60° beginnt der in Wasser vertheilte Jodstickstoff sich rasch zu zersetzen, bei 70° ist die Zersetzung tumultuös, bei 80° so rasch, dass die Substanz Gefahr läuft aus dem Gefässe zu steigen und bei 100° (wenn feuchter, unveränderter Jodstickstoff in kochendes Wasser eingetragen wird) findet heftige Detonation statt. Der Verf. erhitzte den in ungefähr der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser vertheilten Jodstickstoff mit Hülfe eines Wasserbades allmählich bis zu 60 bis 65° und hielt letztere Temperatur so lange constant bis das Aufbrausen vollständig vorüber war, worauf er das Wasser zum Sieden brachte. Letzteres ist nothwendig, weil sonst stets kleine Mengen Jodstickstoffs der Zersetzung entgehen und später die Veranlassung von Unfällen sein können. Es bildet sich hierbei ausser krystallinischem Jod eine Lösung von Jod in Jodammonium und ein weisses, explosives, in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem aber sehr leicht lösliches Salz, welches der Verf. für jodsaures Ammoniak hält. Aus dem gewaschenen, in Wasser vertheilten Niederschlage destillirte der Verf. das Jod mit Wasserdämpfen über, und trocknete und reinigte es, wie oben angegeben. — Das so erhaltene Jod weicht in seinen Eigenschaften von dem Jod des Handels beträchtlich ab. Seine Farbe ist, auch nach dem Schmelzen, absolut schwarz, bei gewöhnlicher Temperatur gibt es an der Luft keine sichtbaren Dämpfe von sich, es schmilzt zwischen 113 und 115°, siedet erst in einer über 200° liegenden Temperatur, sein gesättigter Dampf ist intensiv blau und sein ungesättigter violett oder roth mit einem sehr geringen violetten Stich.

Leichte Darstellung von Chlorwasser. H. Hager*) wendet zu diesem Zwecke den in nebenstehender Figur abgebildeten Apparat an, welcher bei richtiger Behandlung, ohne dass der Experimentator irgend welche Belästigung durch das Gas erfährt, in Thätigkeit gehalten werden kann. — Von dem kleinen, mit 2,5 Grm. chlorsaurem Kali und 25 Grm. 25procentiger Salzsäure beschickten Kolben b, geht ein Rohr c bis auf den Boden, der starkwandigen Flasche a,

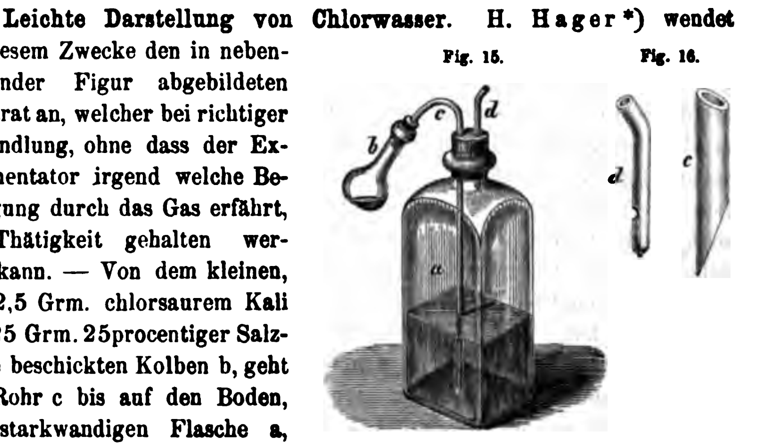


Fig. 15. Fig. 16.

*) Pharm. Centralhalle 8 Jahrg pag. 213.

welche, wenn das Chlorwasser die Stärke des officinellen erhalten soll, 1 Liter Wasser (von ungefähr 12 ° enthalten muss, aber nur bis fast zur Hälfte davon angefüllt werden darf. Das Rohr ist an seinem Ende, wie c, Fig. 16 zeigt, zu einer offenen Spitze ausgezogen, so dass nur eine Oeffnung von ungefähr $\frac{1}{2}$ Mm. Durchmesser bleibt, welche das Gas nur in kleinen Blasen austreten lässt. Durch den Kork der Flasche geht ausserdem noch ein kurzes Rohr d, welches unten verschlossen ist, aber seitlich, in der Nähe des verschlossenen Endes eine Oeffnung hat, so dass man durch Heben und Senken desselben im Korke die Communication des inneren Raumes mit der äusseren Luft beliebig unterbrechen oder herstellen kann. Anfangs stellt man dies Rohr so ein, dass seine Oeffnung sich unter dem Korke befindet; sobald sich jedoch ein Austreten von Chlor zu erkennen gibt, schiebt man das Rohr so in die Höhe, dass seine Oeffnung durch den Kork verschlossen wird. Erwärmung des Kölbchens muss vermieden werden, auch braucht man die Flasche nicht umzuschütteln, sondern man lässt sie ruhig an einem schattigen Orte stehen. In dem oben angegebenen Verhältniss, in welchem Salzsäure und chlorsaures Kali angewandt werden sollen, hat der Verf. erstere weit über das 6-fache Aequivalent des Salzes vergrössert, um die Bildung der unterchlorigen Säure und anderer Oxydationsstufen des Chlors möglichst zu vermeiden. Es gelingt diess jedoch nie ganz, weshalb das Chlorwasser stets etwas intensiver gelb erscheint als das mit Hülfe von reinem Chlor bereitete.

Zur Darstellung des reinen salpetrigsauren Kalis bedient sich E. T. Chapmann *) des salpetrigsauren Amyloxyds. Letzteres bereitet er auf die gewöhnliche Weise durch Sättigen von Amylalkohol mit — aus arseniger Säure und Salpetersäure erzeugter — salpetriger Säure, Waschen mit wässriger Kalilauge, Trocknen und Destilliren mit Beseitigung alles über 100 ° Uebergehenden, und zersetzt es, indem er 5 Gewichtstheile desselben mit einer frisch bereiteten Auflösung von 2 Th. Kalihydrat in etwa 80-procentigem Alkohol ungefähr eine Stunde lang gelinde erwärmt. Das reichlich auskrystallisirende Salz wird nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und im Wasserbade getrocknet. Der Verf. macht besonders darauf aufmerksam, dass kein Ueberschuss der Kalilösung angewandt werden dürfe und dass dieselbe frisch bereitet sein müsse.

---

*) Laboratory, April 27, 1867, 56 durch Zeitschrift f. Chemie N. F. 3, pag. 411.

Zur Bereitung von reinem Chlorammonium stellt J. S. Stas *) zunächst Ammoniakflüssigkeit nach einer der folgenden Methoden dar. Bei der einen verfährt er ähnlich, wie er es in den „Recherches etc." (pag. 82) beschrieben hat, wendet als Rohmaterial käuflichen Salmiak an, fügt, um ihn zu reinigen, zu zehn Liter einer kochenden, gesättigten Lösung desselben ein Liter Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und kocht solange als noch Chlor entweicht. Das Salz, welches sich nach dem Abkühlen aus der Flüssigkeit absetzt, löst er in kochendem Wasser auf und kocht die Lösung mit dem zwanzigsten Theile ihres Volumens an Salpetersäure abermals so lange als sich Chlorgas entwickelt, verdünnt dieselbe mit Wasser so weit, dass sich beim Erkalten kein Salz abscheidet und behandelt sie sodann in einer weiten Retorte mit Kalkhydrat. Das Ammoniakgas wird mit Wasser gewaschen und in reinem Wasser aufgelöst.

Bei der zweiten Methode benutzte der Verf. das schwefelsaure Ammoniak und verfuhr auf die Weise, dass er zwei Kilogramm desselben mit anderthalb Kilogramm concentrirter Schwefelsäure bis zu der Temperatur erhitzte, bei welcher das Sulfat mit Aufbrausen zersetzt zu werden beginnt und dann portionenweise Salpetersäure hinzufügte, bis die Flüssigkeit, welche eine ziemlich starke schwärzlich braune Farbe besass, vollkommen farblos geworden war, durch welche Behandlung die zusammengesetzten Ammoniake und sonstigen organischen Substanzen, welche in dem Salz enthalten waren, zerstört wurden. Die saure Masse wurde nach einiger Abkühlung in ungefähr das zehnfache Volumen kalten Wassers gebracht und die freie Säure mit Kalkmilch nahezu neutralisirt. Nachdem der gebildete Gyps sich abgesetzt hatte, wurde die darüber stehende Flüssigkeit in einem sehr weiten Ballon mit einem hinreichenden Ueberschuss von gelöschtem Kalk vermischt und in einem Bade von gesättigter Kochsalzlösung zur Austreibung des Ammoniaks erhitzt.

Bei der dritten Methode stellte der Verf. das Ammoniakgas durch Einwirkung von Zink und Eisen auf eine alkalische Lösung von salpetrigsaurem Kali dar. Letzteres Salz bereitet er nach Stromeyer's Methode durch Erhitzen von einem Kilogramm Salpeter mit vier Kilogramm Blei in einem gusseisernen Tiegel zur Rothgluth, Ausziehen der erkalteten Masse mit kochendem Wasser, und Entfernen des Bleis aus der Lösung mit Kaliumsulfydrat. Die vom Schwefel befreite und

*) Siehe das auf S. 417 citirte Werk p. 49.

concentrirte Lösung vermischt er mit fünfzehn Liter Kalilauge von 1,25 spec. Gew. und giesst sie in einen Kolben von fünf und zwanzig Liter Fassungskraft, der eine Mischung enthält von drei und ein halb Kilogramm granulirtem, durch Schmelzen mit Soda und Salpeter von seinem Kohlengehalt befreitem Zink mit einem halben Kilogramm Eisendraht, welcher vorher an der Luft calcinirt und wieder im Wasserstoffstrome reducirt worden ist *). Diese Mischung überlässt der Verf. 72 Stunden lang sich selbst, damit die Umwandlung des salpetrigsauren Salzes in Ammoniak und Kali möglichst vollständig erfolge, decantirt dann und destillirt.

Wenn genau nach dieser Vorschrift gearbeitet wird, kann die Destillation ohne die geringste Schwierigkeit ausgeführt werden. Lässt man aber die Flüssigkeit während des Erhitzens mit den Metallen in Berührung, so geräth sie leicht in heftiges Schäumen, veranlasst durch die Wasserstoffentwicklung, welche nach Beendigung der Reduction des salpetrigsauren Salzes beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Kochen eintritt.

Die nach diesen Methoden dargestellten Ammoniaklösungen stimmen in ihrem Geruch vollkommen überein, riechen aber durchaus verschieden von dem reinen Ammoniak, das aus dem Salmiak oder dem schwefelsauren Ammoniak des Handels dargestellt wird. Letzteres enthält ein Ammoniakderivat, das ihm einen unangenehmen Geruch mittheilt, während der Geruch des reinen Ammoniaks nur einfach stechend ist.

Um das gelöste Ammoniak in Chlorammonium zu verwandeln, liess der Verf. durch die Lösung einen Strom reiner Chlorwasserstoffsäure gehen, bis sie beinahe gesättigt war, trocknete das durch Auskrystallisirenlassen oder durch Abdampfen im Wasserbade erhaltene Salz in einem Strome von Ammoniakgas in einem langhalsigen Kolben bei 100° und sublimirte es sodann darin bei möglichst niedriger Temperatur, wobei er jedoch ebenfalls den Kolben stets mit trockenem Ammoniakgas angefüllt erhielt. Nothwendig ist hierbei, dass der Kolben aus hartem Glase besteht, weil er sonst angegriffen und das

*) Die Reinigung des Zinks von Kohle kann nach dem Verf. auch durch Schmelzen desselben mit 5 Proc. seines Gewichtes an Bleiglätte geschehen, und ist die dadurch entstehende Zinkbleilegirung eben so brauchbar, um in Gegenwart von Eisen das salpetrigsaure Kali zu reduciren, wie sie auch mit grosser Leichtigkeit aus verdünnter Schwefel- und Salzsäure Wasserstoff entwickelt.

Chlorammonium durch Spuren von Chlornatrium verunreinigt wird. Mitunter sublimirte der Verf. auch in einer Platinaretorte, welche durch Erhitzen mit Chlorammonium in der Rothgluth gereinigt war, bei welchem Verfahren es aber absolut nothwendig ist, Ammoniakgas in sehr langsamem Strome durch die Retorte zu leiten und dadurch die Luft völlig fern zu halten, weil in Berührung mit Luft und heissem Platina der Chlorammoniumdampf leicht etwas Salpetersäure und sodann Chlor erzeugt.

Der Verf. benutzte das so bereitete Chlorammonium zur Ausmittelung des Gewichtsverhältnisses, in welchem es sich mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt und erhitzte es dabei zur Entfernung des condensirten Ammoniaks stets in demselben Gefässe, in welchem es gewogen werden sollte, bis es anfing Dämpfe auszustossen.

Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des reinen Silbers und die Methoden zu seiner Prüfung. J. S. Stas bereitete reines Silber, welches ihm zu seinen Arbeiten über das Atomgewicht des Metalls diente, aus französischen Münzen neuerdings nach zwei Methoden *), von denen die eine, bei welcher Chlorsilber durch Kali und Milchzucker reducirt wurde, ziemlich mit einem früher von ihm beschriebenen Verfahren übereinstimmt (Recherches etc. p. 25).

Die zweite Methode, welche der Verf. befolgte, hat, wie er sagt, den besonderen Vortheil, das Silber von seltener Reinheit zu liefern; er beschreibt sie ausführlich, weil er überzeugt ist, dass sie in den Laboratorien wie in den Münzwerkstätten zur Herstellung von reinem (typischem) Silber für analytische Zwecke Eingang finden wird. Dieselbe gründet sich auf die vollständige Reduction, welche eintritt beim Zusammentreffen ammoniakalischer Silberlösungen mit ammoniakalischen Lösungen von schwefligsaurem Kupferoxydul oder mit einer Mischung aus schwefligsaurem Ammoniak und irgend einer ammoniakalischen Kupferlösung.

In gewöhnlicher Temperatur tritt diese Reduction langsam unter Niederschlagung von schwarzem, blauem oder grauem Silber, je nach dem Verdünnungsgrade, ein; in einer Temperatur von über 60° findet sie dagegen plötzlich statt und das Metall wird in einem dem Verdünnungszustande der Lösungen entsprechenden Grade der Vertheilung von grauer oder rein weisser Farbe erhalten.

*) Siehe das auf S. 417 citirte Werk: pag. 32, 40 u. 113.

Der Verf. gibt dieser Methode vor der Anwendung von ammoniakalischem Kupferchlorürammoniak, welche Millon und Commaille*) zur Darstellung und zur quantitativen Bestimmung des Silbers und des Kupferoxyduls empfohlen haben, deswegen den Vorzug, weil, wenn man zur Bereitung der Kupferchlorürlösung, Kupferdrehspäne des Handels anwendet, die ammoniakalische Lösung stets Eisenoxydul enthält, welches ebenfalls auf die Silberverbindung reducirend wirkt und die Entstehung von Eisenoxydhydrat veranlasst, welches der Verf. selbst durch eine lange Digestion mit concentrirter Salzsäure von dem niedergeschlagenen Metall nicht entfernen konnte.

Stas löste das rohe kupferhaltige salpetersaure Silbersalz nach dem Schmelzen **) in Ammoniakwasser, filtrirte die Lösung nach acht- und vierzigstündiger Ruhe und, was zur Sicherung eines guten Erfolges besonders wichtig ist, verdünnte sie so weit, dass sie nicht mehr als zwei Proc. Silber enthielt. Die Lösung von schwefligsaurem Ammoniak wurde durch Vermischen von schwefliger Säure mit Ammoniak hergestellt. Um die zur Reduction erforderliche Menge der letzteren Salzlösung zu finden, erhitzte Stas ein bestimmtes Volumen derselben bis zum Siedepunkt und mittelte die Menge der ammoniakalischen Lösung der salpetersauren Salze von Silber und Kupfer aus, welche dadurch vollständig entfärbt wurde, da, sobald die blaue Farbe durch das hinreichend erhitzte schwefligsaure Ammoniak vollständig zerstört ist, keine Spur von Silber mehr in Lösung sich befindet, indem alsdann alles Kupfer als Oxydul vorhanden ist, neben welchem keine Silberverbindung in Lösung sein kann. Die hierauf in den erforderlichen Mengen hergestellte Mischung von der Silberlösung und dem schwefligsauren Ammoniak wurde acht und vierzig Stunden in

*) Compt. rend. 56. p. 309. Diese Zeitschr. 2 p.p. 212 u. 214 — Der Verf. bestätigt die Angaben von Millon und Commaille, dass die ammoniakalische Kupferchlorürlösung das Silber aus ammoniakalischer Lösung vollständig ausscheidet, kann jedoch diese Thatsache zur quantitativen Bestimmung des Silber nicht empfehlen, weil sich zwar während des Auswaschens keine Spur Silber löst, so lange die Flüssigkeit noch Kupferchlorür enthält, dagegen sobald letzteres fortgenommen oder besser, sobald es in Kupferchlorid verwandelt worden ist, das Silber durch Ammoniak bei Gegenwart von Luft merkbar aufgelöst wird.

**) Dieses Schmelzen ist erforderlich, um das salpetersaure Platinoxyd, welches oft bei der Auflösung geprägten Silbers gebildet wird, zu zerstören. — Der Verf. fand in französischem Silber zu wiederholten Malen neben Eisen und Nickel, Spuren von Kobalt, Platin und Gold.

einer verschlossenen Glasflasche sich selbst überlassen, wonach bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr der dritte Theil des Silbers als ein Haufwerk von sehr glänzendem, krystallisirtem Metall mit graulich weisser Farbe reducirt war. Als sodann die decantirte blaue Flüssigkeit jedesmal in Quantitäten von 10 Liter auf einmal im Wasserbade erhitzt wurde, schied sich, sowie die Temperatur 60 bis 70° erreicht hatte, alles Silber sofort ab und das Kupferoxyd- war in Oxydulsalz übergegangen, namentlich wenn ein hinreichender Ueberschuss von schwefligsaurem Ammoniak angewandt war. Nach Ausscheidung des Silbers und nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurde letztere decantirt und das Metall so lange durch Decantation mit Ammoniakwasser gewaschen als die abgegossene Flüssigkeit an der Luft noch eine blaue Farbe annahm oder noch auf Chlorbaryum reagirte. Hierauf liess Stas das Silber noch mehrere Tage in concentrirtem Ammoniak liegen und wusch dann mit reinem Wasser. Wenn die Lösung, aus welcher das Silber abgeschieden wurde, so verdünnt war, dass sie nicht mehr als 2 Proc. Silber enthielt, ertheilte das erhaltene Metall dem Ammoniak selbst bei mehrtägiger Digestion keine Färbung. Es war dann kein Kupfer mehr vorhanden, welches das Ammoniak auflösen konnte, letzteres löste indessen nun Silber auf, welches unter dem Finfluss von Luft sehr leicht von dem Ammoniak angegriffen wird. Die Schmelzung bewirkte der Verf. unter Anwendung von Borax und Chilisalpeter als Flussmittel oder mit dem Wasserstoffgebläse in einem Tiegel von Porcellan oder in einem Knallgasofen in Tiegeln von Marmorkalk.

Reines Silber kann, wie der Verf. schon früher mitgetheilt hat (Recherches p. 31), geschmolzen und in diesem Zustande an der Luft in einer Temperatur gehalten werden, welche hinreicht es zu verflüchtigen, ohne irgend fleckig oder bunt zu werden oder gefärbte Dämpfe auszugeben. Als Stas ungefähr 400 Grm. von aus Chlorid dargestelltem Silber in einem Tigel von Kalk aus weissem Marmor, der wieder in einen schwer schmelzbaren Tiegel gestellt war, eintrug und darin durch die Flamme von in reinem Sauerstoff verbrennendem Leuchtgas erhitzte, schmolz das Silber, ohne sich mit dem geringsten Flecken zu bedecken.

Er trieb die Erhitzung so weit, dass das Metall lebhaft kochte. Zuerst ertheilte das Silber der Flamme den Natriumcharakter, allein bald verschwand die gelbe Farbe und so lange das Metall nicht kochte, trat überhaupt keine Färbung ein, obgleich das Silber Dämpfe in beträchtlicher Menge ausgab. Als es aber kochte, entstand ein schwach blauer Dampf, welcher gelegentlich purpurroth umsäumt erschien. Die grüne Farbe, welche manche Chemiker dem Silberdampf zuschreiben,

rührt nach dem Verf. unzweifelhaft von einem Gehalt an Kupfer her, und den rothen Saum der Flamme erklärt er durch die Gegenwart von Strontium oder Lithium in dem Kalktiegel, wie er denn, als das Innere des leeren Tiegels vor dem Eintragen des Silbers, der Einwirkung der Hitze desselben Knallgasgebläses ausgesetzt wurde, um soviel wie möglich alle flüchtigen Substanzen zu entfernen, welche der Flamme eine eigene Färbung ertheilen konnten, in der That im Kalk aus Marmor stets beträchtliche Mengen von Natrium und auch einen Gehalt von Lithium und Strontium fand. Silber, welches mit Hülfe von ammoniakalischem schwefligsaurem Kupferoxydul dargestellt worden war, zeigte bei gleicher Behandlung dieselben Erscheinungen, ausser der gelben Farbe, welches das aus Chlorid bereitete der Flamme mittheilte.

Durch die überraschende Leichtigkeit, mit welcher das Silber in der Knallgasflamme zum heftigen Kochen gebracht werden kann, eine Thatsache, die übrigens schon St. Claire-Deville und De Bray beobachteten, wurde Stas zu dem Versuche veranlasst, destillirtes Silber darzustellen und dabei zu untersuchen, ob sein raffinirtes Silber doch noch vielleicht Spuren fremder Körper zurückgehalten habe. Zu diesem Zweck brachte er in einem 25 bis 30 CM. langen, 10 CM. breiten und hohen Block von Kalk aus weissem Marmor, der durch einen Reif zusammengehalten wurde, eine kreisförmige Vertiefung von 3 CM. Durchmesser und 2 CM. Tiefe an, welche mit einer ebenfalls 3 CM. breiten, höchstens $^1/_2$ CM. tiefen geneigten Ebene in Verbindung stand, die zur Condensation der Silberdämpfe dienen sollte und in ein Reservoir zur Aufnahme des flüssigen Metalls endigte. Die Vertiefung wurde durch eine Leuchtgasflamme, welche in einem passenden Ueberschuss comprimirter Luft brannte, zur Weissgluth erhitzt, sodann mit ungefähr 50 Grm. gereinigten Silbers beschickt und der Block mit einer 5 CM. dicken Platte von Kalk aus weissem Marmor bedeckt, welche zwei runde Oeffnungen enthielt, die eine der Vertiefung, die andere dem Reservoir am Ende der geneigten Ebene entsprechend. Durch die erstere Oeffnung führte Stas das Knallgasgebläse, wie es Deville und De Bray angegeben haben, welches mit sehr dicken Platinbrennern versehen war, so dass eine Schmelzung desselben und Fortführung von Platina nicht eintreten konnte. Als das Innere der Höhlung bis zum Siedepunkt des Silbers erhitzt war, waren nicht mehr als 10 bis 15 Minuten erforderlich, um alles Silber zu destilliren. Die ganzen 50 Gramm wurden verflüchtigt, ohne dass man mit der Lupe in der Vertiefung, welche als Retorte gedient hatte, den geringsten Rückstand hätte wahrnehmen können.

Die Destillation des Silbers ist in ihrer Ausführung so leicht, dass man in hinreichend grossen Apparaten leicht ein Kilogramm destillirtes Silber bereiten kann. Uebrigens verhehlt Stas nicht, dass bei dem Destilliren nach dem angegebenen Verfahren wenigstens die Hälfte des Silbers verloren ging, indem es als schwach blauer Dampf durch den Gasstrom mit fortgerissen wurde, obwohl letzterer sehr mässig war und keinen grossen Ueberschuss an Sauerstoff enthielt. — Der durch die Luft in der Nähe des Apparates verbreitete Silberdampf beeinträchtigte deren Durchsichtigkeit und theilte ihr einen metallischen Geschmack mit. Allein Stas erklärt auch seinen Apparat für sehr unvollkommen, indem das Silber nicht blos durch die Oeffnung für den Abzug der Verbrennungsprodukte, sondern auch durch die Fugen zwischen Block und Platte entwich, die übrigens auch nicht vollkommen schliessend hergestellt waren.

Um auf nassem Wege das raffinirte Metall mit reinem, früher vom Verf. auf anderem Wege dargestelltem Silber zu vergleichen, befolgte er die Gay-Lussac'sche Methode, wandte aber dabei jedesmal 9,99943, d. h. auf den luftleeren Raum reducirt 10 Gramm des Metalls an und benutzte als Messgefäss für das Kochsalz eine grosse Pipette, oben mit einer langen Röhre von fast nur capillarer Weite, welche in 70 gleiche Raumtheile eingetheilt war. Zum Schutz gegen Temperaturveränderungen war die Pipette in einem mit Wasser gefüllten Gefässe befestigt und wurden die Bestimmungen nicht eher vorgenommen, als bis die Temperatur des Wassers mit der Luft übereinstimmte und der Stand der Flüssigkeit in der bis zum Nullpunkt angefüllten Pipette sich nicht mehr veränderte. Alle Bestimmungen wurden bei derselben Temperatur ausgeführt.

Bei der Abwägung des Chlornatriums zur Darstellnng der Probesalzlösungen verfuhr der Verf. in der Weise, dass er nach Anbringung der Correctur, welche die Abwägung in der Luft erforderlich macht, um das Gewicht auf den luftleeren Raum zu reduciren, die betreffende Menge in kleinen Fragmenten in einem Platintiegel abwog und denselben, eingeschlossen in einem zweiten, zur dunkeln Rothgluth erhitzte. Während das Salz noch sehr heiss war, brachte er es dann mit einer Platinzange in eine durch einen eingeriebenen Stöpsel verschliessbare, ebenfalls erhitzte Röhre von bekanntem Gewicht, und fügte nun bei der darauf folgenden definitiven Wägung der abgekühlten Röhre die wenigen Milligramme, welche noch fehlten, um das erforderliche Gewicht herzustellen, so rasch wie möglich hinzu.

Die von dem Verf. früher*) angewandten Vorsichtsmaasregeln, welche den Zweck hatten, bei der Fällung der Silberlösung schädliches Licht möglichst abzuhalten und den Punkt der vollendeten Fällung möglichst scharf zu bestimmen, hat er jetzt noch in einigen Punkten vervollkommnet. Es wurde die Fällung auch in einem dunkeln Zimmer vorgenommen, dessen Wände aber mit in einer Gelatinelösung vertheiltem Russ dreimal überstrichen waren, und welches durch Gas erleuchtet wurde, wobei jedoch zwischen der Flamme und allen Substanzen, welche durch weisses Licht zersetzt werden konnten, ein gelber Glasschirm aufgestellt war. Nachdem durch zweimalige Entleerung des Inhaltes des Messgefässes in die Silberlösung der letzteren eine ihrem Metallgehalt nahezu entsprechende Kochsalzmenge zugefügt und stark geschüttelt worden war, wurde die nicht gefällte Silber- oder Chlornatriummenge bestimmt, wobei der Verf. Kochsalz- und Silberlösungen von der Stärke, wie sie gewöhnlich zu diesem Zweck angewandt werden und ein Tropfglas benutzte, welches 1 CC. genau in 20 Tropfen ausfliessen liess, so dass 2 Tropfen $^1/_{100000}$ des angewandten Silbers entsprachen. Die Flasche wurde in einem oben zugedeckten, im Inneren geschwärzten Kasten durch einen gelben Lichtkegel, welcher mit Hülfe eines mit Lösung von neutralem Natriumchromat gefüllten kugelförmigen Gefässes und einer Gas- oder Petroleumlampe erzeugt wurde und durch ein passendes Diaphragma ging, so beleuchtet, dass die Flüssigkeit im oberen Theil nur in der Höhe einiger Centimeter sehr hell erschien, der Rest aber und das am Boden der Flasche liegende Chlorsilber sich in völliger Dunkelheit befanden. Bei dieser Einrichtung gelingt es (durch seitlich in der Kastenwand angebrachte Schiebfenster) jede Trübung, welche im oberen Theil der Flüssigkeit entsteht, wenn sie auch noch so schwach ist, zu erkennen, weil feste Körper, welche daselbst suspendirt sind, augenblicklich sichtbar werden, und man kann in wenigen Augenblicken noch $^1/_{20}$ Mgrm. Silber in einem Liter Wasser, und wenn man lange genug wartet (15 Min.), noch $^1/_{50}$, ja 0,01 Mgrm. bestimmen. Die geringste Menge Chlorsilber, welche entsteht, bildet eine Art Schleier, der an Umfang und Helligkeit in dem Maasse zunimmt als die Kochsalzlösung sich mit dem Inhalt der Flasche vermischt.

Bezüglich der Resultate der auf diese Weise durchgeführten Untersuchung müssen wir auf unsere Quelle verweisen, und beschränken

---

*) Recherches etc. S. 64 und 65.

uns hier darauf mitzutheilen, dass der Verf. fand, dass die beiden angeführten Methoden der Darstellung des Metalls, wenn sie gut ausgeführt werden, absolut reines Silber liefern, vorausgesetzt, dass man sich die Mühe gibt, das Metall dadurch noch einmal zu reinigen, dass man es in einem Kalktiegel bis zu seinem Kochpunkt durch die Knallgasflamme erhitzt.

Ueber die genaue Adjustirung chemischer Gewichte. Bei den meisten chemischen Analysen ist der Fehler, welcher von dem Mangel an absoluter Genauigkeit herrührt, den selbst die am sorgfältigsten gearbeiteten Gewichte besitzen, so gering, dass er völlig unberücksichtigt bleiben kann; allein es gibt Untersuchungen, z. B. die Bestimmungen von Atomgewichten, bei denen dies nicht der Fall ist, weil es geboten erscheint, keine Correction zu vernachlässigen, welche zur Erhöhung der Genauigkeit der Resultate beitragen kann. Zu diesen Correctionen ist namentlich die Kenntniss des Grades, in welchem die gebrauchten Gewichte von ihrem Nominalwerth abweichen, erforderlich. Deshalb hat sich W. Crookes längere Zeit mit der Ausmittelung der geeignetsten Methode zur absolut genauen Adjustirung der Gewichte beschäftigt und dabei gefunden, dass das von W. H. Miller zu Cambridge in seinen classischen Untersuchungen zur Bestimmung des Originalpfundes (Phil. Transact. 1856. pp. 811, 827, 937) angegebene Verfahren sich ganz besonders eignet, um den Weg für die Correction chemischer Gewichte anzudeuten. Crookes veröffentlicht die Resultate seiner Untersuchungen in Chem. News 15. p. 191.

Zuerst macht der Verfasser darauf aufmerksam, dass es für Fälle, in welchen die Reduction der Gewichte auf den luftleeren Raum erforderlich scheint, nöthig ist, das specifische Gewicht jedes Messinggewichtes zu bestimmen und zwar wenigstens bei den grösseren Gewichtsstücken bis auf die zweite, bei den kleineren bis auf die erste Decimalstelle genau. Die Messinggewichtsstücke aus einem und demselben Satz zeigen oft grosse Verschiedenheit im specifischen Gewicht, und ein Unterschied von nur 0,05 im specifischen Gewicht eines 1000 Granstückes bewirkt einen Unterschied von etwa 0,001 Gran im Gewicht der davon verdrängten Luft.

Um zu bestimmen, ob die kleineren Gewichtsstücke eines Satzes genau den Unterabtheilungen des grössten Stückes, welche sie repräsentiren sollen, entsprechen oder wie gross die Abweichung ist, — denn hierauf kommt es für die meisten Fälle der Anwendung allein an — befolgt der Verf. ein Verfahren, welches er an einem Beispiel erläutert,

indem er die Beschreibung der Details der Adjustirung eines neuen Satzes von Grangewichten aus Messing gibt, der ihm bei einigen seiner früheren Untersuchungen gedient hatte, und von einem der besten englischen Mechaniker geliefert war, so dass er annehmen konnte, der Grad der Genauigkeit desselben sei nicht geringer als derjenigen, welche gewöhnlich im Gebrauche zu sein pflegen.

Nachdem die Wage ins Gleichgewicht gebracht worden, legte der Verfassér das 1000-Granstück in die linke Schale und in die rechte ein 600-, 300- und 100-Granstück. Er fand, dass, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, ein kleines Gewicht den in der rechten Schale befindlichen zugefügt werden musste. Sein Betrag wurde vorgemerkt. Hierauf verwechselte er die Gewichte aus der rechten Schale mit denen aus der linken, worauf sich ergab, dass zur Herstellung des Gleichgewichtes von den drei in der linken Schale liegenden ein kleines Gewicht zu subtrahiren war. Diese Umwechslung wiederholte der Verfasser zehnmal, um die Beobachtungsfehler oder die Fehler, welche aus der ungleichen Ausdehnung der Arme der Wage durch die Wärme verursacht werden, so viel wie möglich zu eliminiren, und indem er auf die erhaltenen Resultate die Methode der kleinsten Quadrate anwandte, erhielt er die Gleichung:

1) $(1000) = (600) + (300) + (100) + 0{,}00106$ Gran.

In gleicher Weise berichtigte er den Werth des 600, des 300 und des 100 Granstückes, ausgedrückt in den nächstniedrigeren Unterabtheilungen und erhielt dabei weiter folgende Gleichungen:

2) $(600) = (300) + (200) + (100) + 0{,}00485$ Gran,

3) $(300) = (200) + (100) - 0{,}00574$ Gran,

4) $(200) = (100) + (60) + (30) + (10) + 0{,}00057$ Gran,

5) $(100) = (60) + (30) + (10) + 0{,}00105$ Gran.

Dureh Addition von 1 und 2 ergab sich:

6) $(1000) = 2(300) + (200) + 2(100) + 0{,}00591$ Gran.

Aus 3 erhielt der Verf. durch Verdoppelung:

7) $2(300) = 2(200) + 2(100) - 0{,}01148$ Gran

und durch Subtraction der Gleichung 5 von 4:

8) $(200) = 2(100) - 0{,}00048$ Gran,

endlich, indem er die Gleichung 8 dreimal nahm und dieses Product zu 6 und zu 7 addirte:

9) $(1000) = 10(100) - 0{,}00701$ Gran,

10) $\frac{(1000)}{10} = (100) - 0{,}000701$ Gran

und

11) (100) = 100,000701 Gran.

Durch Substitution dieses Werthes in Gleichung 5 ergibt sich:

100,000701 Gran = (60) + (30) + (10) + 0,00105 Gran,

oder:

12) (60) + (30) + (10) = 99,999651 Gran

und mit Hülfe von Gleichung 4:

(200) = 100,000701 + 99,999651 + 0,00057 Gran,

das heisst:

(200) = 200,000922 Gran.

Gleichung 3 wird hiernach zu:

(300) = 200,000922 + 100,000701 — 0,00574 Gran,

(300) = 299,995883 Gran

und Gleichung 2 zu:

(600) = 299,995883 + 200,000922 + 100,000701 + 0,00485 Gran,

(600) = 600,002356 Gran.

Bei Feststellung der Werthe der kleineren Gewichtsstücke berücksichtigt der Verf. zuerst, dass nach Gleichung 12

(60) + (30) + (10) = 99,999651 Gran ist.

Sodann wurden auf ähnliche Weise, wie oben beschrieben, folgende Gleichungen erhalten:

(60) = (30) + (20) + (10) + 0,00270.

(30) = (20) + (10) — 0,00037

(20) = (10) + x — 0,00103

(10) = x,

wo x ein zweites 10 Granstück bedeutet, aus denen sich durch Wiederholung der Addition, Multiplication und Subtraction der Werth der kleineren Gewichtsstücke ergab. In gleicher Weise wurde die Methode zuletzt auf die übrigen Gewichte ausgedehnt.

Die so erhaltenen Zahlen geben nun aber nur das Gewicht der einzelnen Stücke in der Luft von gewöhnlichem Drucke an, und es ist noch nöthig sie auf ihren Werth im luftleeren Raume zu reduciren, was nach bekannten Regeln geschieht.

Der Verf. empfiehlt schliesslich auch die grösseren Gewichtsstücke aus Platina anzufertigen und theilt mit, dass er, aus Besorgniss die oben erwähnten Messinggewichte könnten nach und nach durch Anlaufen ihr Verhältniss zum 1000 Granstück wieder ändern, Gewichte aus Stangen von gut geschmolzenem Platina drehen liess, welche, nachdem sie fast drei Jahre im Gebrauch gewesen waren, ihre vorher in der

angegebenen Weise vorgenommene genaue Adjustirung absolut nicht geändert hatten.

Gasofen. Ad. Perrot hat *) von dem Gasofen, über welchen, wie wir S. 109 mittheilten, bereits früher in einer Sitzung der Akademie zu Paris Bericht erstattet wurde, detaillirte Zeichnung und Beschreibung geliefert. Der Ofen schliesst sich zunächst an den von G. Gore **) construirten an, bei welchem der Gasbrenner eine an ihrem oberen Ende mit tiefen, nach unten allmählich verlaufenden Riefen versehene Röhre ist. Diese Riefen haben die Bestimmung, dem bereits mit Luft in der Röhre selbst gemischten Gasstrom die zum vollständigen Verbrennen noch nöthige Luft zu liefern. Es ist bei dieser Einrichtung aber nöthig, dass der Brenner in den Ofen selbst hineinrage, wenn durch den entstehenden Zug die äussere Luft mit hinreichender Energie angesaugt werden soll. Dadurch wird nun leicht, besonders beim längeren Gebrauche, eine Zerstörung der oberen Partieen des Brenners hervorgerufen. Ausserdem erfordert diese Einrichtung dem Brenner eine Stellung unter dem Tiegel zu geben, wobei im Falle etwa einmal ein Ausfliessen der geschmolzenen Masse eintreten sollte, letztere in die Falten treten, häufig die Thätigkeit des Apparates hemmen und denselben verderben würde. Diese Uebelstände sind durch die Einrichtung des Apparates des Verf. vermieden, namentlich sind unter der Oeffnung des Ofens nur diejenigen Theile des Apparates angebracht, welche die Bestimmung haben, den zu erhitzenden Tiegel zu tragen. Dabei soll der Brenner eine Flamme liefern so homogen, wie sie nur immer zu erzielen ist, die sich auf einfache Weise in eine neutrale, eine oxydirende und reducirende ganz nach Belieben verwandeln lässt und dabei jedesmal das mögliche Maximum der Temperatur hervorbringt. Man erreicht nach dem Verf. den höchst möglichen Effekt bei der Gasverbrennung, wenn die verbrennende Gassäule aus einem Bündel von mehreren, bestimmt von einander gesonderten Flammen besteht, welche auch nach dem Eintritt in den Ofen nicht zusammen fliessen, dabei aber gerade so weit ausgebreitet sind, dass bei ihrem Eintritt in den Ofen nicht mehr Luft von Aussen zuströmt, als zur vollständigen Verbrennung nöthig, und jede einzelne Flamme von den benachbarten nur dadurch isolirt ist, dass sie von allen Seiten von der gleichzeitig einströmenden Luftschicht eingehüllt wird.

---

*) Bullet. mens de la soc. chim de Paris, Avril 1867. pag. 332.

**) Phil. Mag. 26 pag 15. — Chem. Centralbl. 1864 pag. 92.

Der Apparat des Verfassers besteht aus zwei getrennten Theilen, dem Brenner, welcher auch in anderen Fällen zum Erhitzen dienen kann und mit dem zweiten Theile, dem Ofen, nicht fest verbunden ist.

Der Brenner. Das Gas tritt durch die Röhre a (Tab. III Fig. 5) ein, deren Durchmesser der zur Verbrennung bestimmten Gasmenge entsprechend ist. Der zur Regulirung des Gasstromes daran befindliche Hahn trägt an seinem äusseren Griff b eine Nadel, welche, über einer eingetheilten Scheibe den Grad der Oeffnung des Rohrs anzeigt. Das Gas passirt alsdann die kreisförmig gebogene Röhre C, vom Verf. „der Kranz“ genannt, und gelangt aus dieser durch mehrere Ansätze d, deren Zahl und gegenseitige Entfernung mit den Dimensionen des Ofens variiren kann, in ebensoviel Röhren f, welche letzteren an ihrer Basis die bekannte Einrichtung besitzen, ein Loch e, das durch einen ausserhalb der Röhre drehbaren Ring F mit entsprechender Oeffnung beliebig geöffnet, verkleinert und geschlossen werden kann (s. Fig. 6). Um letztere Operation für sämmtliche Röhren f gleichzeitig und gleichmässig ausführen zu können, versieht der Verf. jeden der Ringe F mit einem horizontal nach dem Innern des Apparates gerichteten Ansatz, in welchem ein Schlitz angebracht ist (Fig. 6 und 7). Auf dem Kranze C sitzt ein cylindrischer Ring (Fig. 6), concentrisch damit, fest, um welchen ein zweiter Ring mit gelinder Reibung drehbar ist. Letzterer hat eine den vorhandenen Röhren f entsprechende Anzahl horizontaler Ansätze mit aufwärts gerichteten Stäbchen p, welche in die Schlitze der Ringe F eingreifen, so dass wenn der Ring am Kranz durch den Griff M hin und her bewegt wird, sämmtliche Ringe F dieser Bewegung gleichmässig folgen. Für die erforderliche Arretirung des Kranzringes ist an zwei entsprechenden Stellen durch passende Stifte gesorgt.

Während die Spitzen d (Fig. 6) senkrecht stehen, ist dies mit den Röhren f nicht der Fall; dieselben sind vielmehr zur Axe der Spitzen um einige Grade geneigt, wodurch der Verf. eine vollkommenere Mischung des Gases mit der durch die Oeffnung eintretenden Luft zu erreichen beabsichtigt. Ausserdem krümmen sich die anfangs gerade aufsteigenden Röhren f später und treten mit einer Neigung von ungefähr 45° in das Innere eines weiteren horizontalen Ringes, „des oberen Kranzes“, wo sie an ihrem Ende mit einer einige Centimeter langen Ansatzröhre g versehen sind, welche sich mit leichter Reibung auf ihnen drehen lässt. Diesen Ansatzröhren, von denen aus die Flamme in den Ofen strömt, erkennt der Verf. eine besondere Wichtigkeit zu, nicht blos, weil durch Abänderung ihrer Form, Länge und Neigung Flammen von etwas verschiedener Beschaffenheit erhalten werden können, wie es etwa verschie-

dene Dimensionen der Tiegel, oder des Ofens, oder die jedesmalige Beschaffenheit der zu erhitzenden Substanz, oder die Gasmenge erfordern, sondern auch, weil diese mit Leichtigkeit der Erneuerung fähigen Vorrichtungen den einzigen Theil des Brenners bilden, welcher in gewissen Fällen unter dem Einfluss der Hitze leidet. Um diese Ansatzröhren stets in derselben Stellung zu erhalten, bringt der Verf. an denselben noch eine Hervorragung an, welche mit einer Durchbohrung auf einem in dem oberen Kranze befestigten Pflock festliegt.

An diesem oberen Kranze, welcher auf drei oder vier eisernen Füssen festsitzt, befindet sich noch eine Art Bügel, an welchem eine vertikale Röhre K befestigt ist. In letzterer ist ein durch eine Klemmschraube festgestellter Cylinder beweglich, der in eine mit einem Rande versehene Platte endigt. Diese Platte trägt den Untersatz i aus feuerfestem Thon von je nach dem bestimmten Fall der Anwendung wechselnder Grösse und Gestalt und mit der Bestimmung als Unterlage für den Tiegel zu dienen. Die Klemmschraube gestattet den Tiegel im Ofen höher oder niedriger zu stellen.

Der Ofen besteht im Inneren aus einer verticalen, cylindrischen Muffel, welche sowohl oben als auch unten in bestimmte, mit kreisförmigen Oeffnungen versehene Calotten endigt. Diese Wölbungen sind durch die strahlende Wärme, die sie dem Tiegel zusenden von grossem Einfluss auf die Leistungen des Ofens und namentlich ist die untere, aus dem Ofen etwas hervorragende, wie der Verf. angibt, von Bedeutung für den Eintritt des Gasgemisches in den Ofen, der Art, dass ihr Mangel zur gänzlichen Abänderung der allgemeinen Verhältnisse des Ofens nöthigen würde; sie soll in Sonderheit die Verdoppelung der angewandten Gasmenge gestatten, ohne dabei zur Vergrösserung der Oeffnung für die zuzulassende Luft zu nöthigen.

Die Muffel ist von einem Cylinder rr umgeben, der ebenfalls aus feuerfestem Thon besteht, einen grösseren Durchmesser als die Muffel und unten in der Nähe seiner Basis eine quadratische oder kreisförmige Oeffnung besitzt, welche die Verbindung mit dem Zugrohr T bewerkstelligt. Der Raum zwischen dieser Muffelhülle und der Muffel selbst muss mit der für die beabsichtigte Temperatur nöthigen Gasmenge im richtigen Verhältniss stehen. Muffel und Cylinder r ruhen auf einer Unterlage von Eisen und sind mit einem cylindrischen Mantel von Schwarzblech u umgeben, welcher noch das Zugrohr aufnimmt. Das Ganze wird von drei oder vier eisernen, an den Blechmantel genieteten Füssen getragen, deren Entfernung von einander so abgemessen sein muss, dass die Einführung des Brenners zwischen denselben unter

den Ofen möglich ist. Die Klappe R dient zur Regulirung des Zuges. Den unteren, dem Ofen zunächst liegenden Theil des Zugrohres könnte man, wie der Verf. meint, noch benutzen, um darin allerlei Gegenstände zu erhitzen, z. B. Giessformen vorzuwärmen etc., auch liesse sich dort eine Einrichtung zur Erhitzung der Luft oder des Gases, welche den Ofen speisen sollen, durch die verlorene Wärme treffen.

Der Cylinder r trägt einen an seiner unteren Fläche in entsprechender Weise und im Anschluss an die Form der oberen Calotte gewölbten Deckel S von feuerfestem Thon mit einem eisernen Ring, an welchem Handhaben zum Auf- und Absetzen befestigt sind. Der Deckel besitzt in seiner Mitte eine Oeffnung, welche ungefähr so gross ist, wie die der Calotte, und zur Beobachtung des Tiegels und auch zum Eintragen von Substanzen in denselben dient, nachdem der sie während der Schmelzung verschliessende Einsatz entfernt worden ist.

Ein und derselbe Brenner kann zur Erhitzung von Tiegeln von 97 CC. bis über 2 Liter Fassungskraft dienen, doch sind hierzu natürlich Oefen verschiedener Grösse erforderlich.

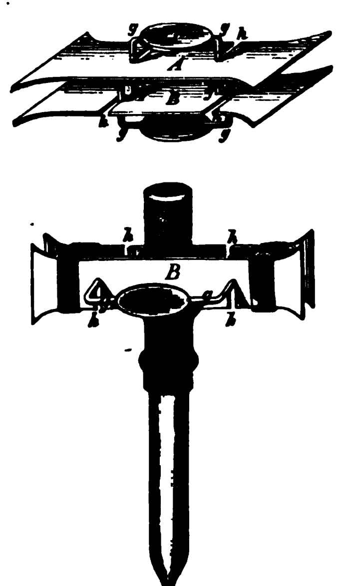
Zur Schmelzung von Gold, Kupfer, weissem und grauem Gusseisen ist ein Zugrohr von zwei bis drei Meter Länge ausreichend, bei 8 bis 18 Meter Länge soll man die Temperaturen von Gebläseöfen erreichen und Nickel schmelzen können.

Ein Quetschhahn neuer Construction. F. W. Gintl macht*) an den bisher üblichen Quetschhähnen die Ausstellungen, dass fast alle auf das zu schliessende Kautschukrohr einen schiefen, ungleichmässigen Druck ausüben, worunter zunächst die Kautschukröhren selbst leiden, während andererseits der Verschluss nicht immer ein verlässlicher ist, und dass ferner bei all den Formen, bei denen die Federkraft eines Metallbogens in Anwendung kommt, diese allmählich bei öfterem Gebrauche an Intensität abnimmt und die Vorrichtung schliesslich nicht mehr zureicht, einen vollkommenen Verschluss zu bewerkstelligen, und empfiehlt deshalb den im Nachstehenden beschriebenen Quetschhahn, welcher von solchen Mängeln frei ist. Jede der beiden Metalllamellen (Fig. 17) A und B, von ca. $^1/_2$''' Dicke $1^3/_4$'' Länge und $^1/_2$'' Breite trägt an der einen der breiten Flächen einen Bügel gg aus gebogenem Draht aufgelöthet, und ist der Bügel der einen Lamelle etwa um die Stärke des verwendeten Drahtes im Lichten weiter als der der anderen. Auf

*) Sitzungsber. der k. k. Acad. durch deut. Gewerbezeitg. 1867, p. 171.

beiden Bügeln ist in der Mitte ihres Rückens parallel mit der Fläche der Lamelle ein ovales, schwach concaves Blättchen c aufgelöthet, bestimmt, den drückenden Fingern beim Oeffnen des Hahns eine hinreichende Fläche zu bieten. Die Ausschnitte h, deren jede Lamelle zwei besitzt, die bis in ihre Mitte reichen, haben eine solche Breite und gegenseitige Entfernung, dass bei jeder Lamelle der Bügel der andern, wie es die Figur zeigt, in dieselben hinein geführt werden kann. Der erforderliche Druck der Lamellen gegen einander wird durch Abschnitte von Kautschukröhren d hervorgerufen. Der Verf. empfiehlt diese Kautschukringe von nicht vulcanisirten Kautschukröhren zu nehmen, welche sich besser eigneten als solche von vulcanisirten und bemerkt noch, dass man den Druck, den der Quetscher auszuüben hat, nach Belieben reguliren kann, je nachdem man Abschnitte von engeren oder weiteren Röhren verwendet, die Abschnitte selbst breiter oder weniger breit macht und die Ringe mehr oder weniger gegen die in der Breite zunehmenden Enden der Lamellen hinausschiebt.


Fig. 17.



II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

W. Casselmann.

Gang der qualitativen chemischen Analyse zur Auffindung der häufiger vorkommenden Stoffe ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium. E. Zettnow hat (Poggendorff Ann. 130 p. 324) eine Auswahl gewisser Reactionen der häufiger vokommenden Basen, einschliesslich der Säuren des Arseniks und

der Antimonsäure, zu einem System zusammengestellt, durch dessen Benutzung er die Gegenwart dieser Substanzen in wässriger Lösung, auch wenn sie neben einander vorkommen, zu entdecken vermag ohne Benutzung von Schwefelwasserstoff oder von Schwefelammonium. Er schreibt vor:

I) Man soll Silberoxyd, Quecksilberoxydul und den grössten Theil des Bleioxyds durch überschüssige Salzsäure niederschlagen, aus dem Niederschlage das Chlorblei mit kochendem Wasser ausziehen und den Rückstand mit Ammoniak auf die beiden anderen Chlorverbindungen prüfen.

II) Aus der von den Chlormetallen abfiltrirten Flüssigkeit wird Bleioxyd, die Baryterde, die Strontianerde und ein Theil des Kalkes *) durch überschüssige Schwefelsäure gefällt.

Der Niederschlag gibt an kaltes Wasser beim Schütteln schwefelsaure Kalkerde ab, die durch einen bei Zusatz von viel oxalsaurem Ammoniak sogleich entstehenden starken Niederschlag nachgewiesen werden soll.

Aus dem dabei ungelöst Bleibenden zieht man die Bleiverbindung durch weinsaures Ammoniak mit Ammoniaküberschuss aus und fällt nach dem Ansäuern mit Essigsäure chromsaures Bleioxyd mit chromsaurem Kali.

Den hierbei erhaltenen Rückstand zersetzt man durch Kochen mit Sodalösung und entdeckt die Baryterde in dem kleineren Theil der mit Ammoniak neutralisirten salzsauren Lösung der kohlensauren Salze durch schwefelsaure Strontianerde.

Aus dem grösseren Theil dieser Lösung entfernt man die Baryterde mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure und Alkohol, filtrirt, verdünnt mit Wasser, verjagt den Alkohol durch Eindampfen auf ein kleines Volumen und überzeugt sich durch Gypslösung von der Gegenwart der Strontianerde.

III) Ein Theil, etwa ein Viertel, der von den unlöslichen schwefelsauren Salzen abfiltrirten Flüssigkeit dient zur Auffindung der Alkalien.

Zunächst entfernt man das an seinem Geruche und an der Reaction auf Lackmus erkennbare Ammoniak durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser.

*) Wobei aber namentlich durch die frei werdende Säure ausser Kalkerde auch noch merkliche Mengen Strontianerde gelöst bleiben. Cn.

Sodann wird die filtrirte Flüssigkeit mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak gefällt, abermals filtrirt und bis auf ein kleines Volumen abgedampft. Ein Tropfen dieser Flüssigkeit, mittels eines Platindrahtes in eine farblose Gasflamme gebracht, färbt dieselbe intensiv gelb bei Gegenwart von Natron, violett, wenn man durch ein blaues Glas beobachtet, bei Gegenwart von Kali.

IV) Aus dem Rest der von den schwefelsauren Salzen abfiltrirten Flüssigkeit fällt der Verf. Zinn, Quecksilber, Kupfer, Kadmium, Wismuth, Arsenik und Antimon *) durch reines Zink und benutzt zur Auffindung von Arsenik und Antimon gleichzeitig die Flecken, welche das in geeigneter Weise entzündete Gas auf einem Porcellanscherben erzeugt, indem er dieselben nach der gewöhnlichen Methode behandelt. Bei Gegenwart von Quecksilber geht die Ausfällung der Metalle nicht gut von statten, weil sich das Zink amalgamirt und von der verdünnten Säure nicht mehr angegriffen wird. Bringt man jedoch einige Stückchen Platinblech zu der Flüssigkeit und erwärmt, so wird auch in diesem Falle die Ausfällung rasch zu Ende geführt.

Die niedergeschlagenen Metalle oxydirt der Verf. mit Salpetersäure.

Einen dabei ungelöst bleibenden Niederschlag behandelt er nach dem Auswaschen mit kochender Salzsäure, giesst die Flüssigkeit, falls keine völlige Auflösung eintritt, klar in ein Platinschälchen ab und prüft, ob beim Zufügen von Zink das Platin schwarz gefärbt wird, was auf Antimon deutet.

Ist die schwarze Färbung evident eingetreten, so fügt er den vorher etwa nicht aufgelösten weissen Rückstand hinzu, wartet bis die Gasentwicklung fast aufgehört hat, entfernt das Zink, spült es ab, erhitzt die Lösung mit etwas Salzsäure zum Sieden und prüft die filtrirte Flüssigkeit mit Quecksilberchlorid auf Zinnchlorür.

In einem kleinen Theile der salpetersauren Lösung sucht der Verf. das Quecksilber mit Zinnchlorür auf; die Hauptportion versetzt er mit Salzsäure **), kocht, fällt mit Natronlauge, zieht den Niederschlag mit Ammoniak und Salmiak aus und prüft das Filtrat

*) Auf Goldoxyd und Platinoxyd nimmt der Verf. keine Rücksicht.

**) In seiner „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse ohne Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium. Berlin 1867", welche erst während des Druckes des Obigen in meine Hände gelangt ist, wendet der Verf., wenn Arsenik gefunden ist, statt der Salzsäure chlorsaures Kali an und erwärmt gelinde nach Zusatz der Natronlauge. (p. 146). Ca.

theils mit Ferrocyankalium auf Kupfer, theils mit Natron auf Kadmium. Den beim Behandeln mit Ammoniak gebliebenen Rückstand übergiesst er auf dem Filtrum mit einigen Tropfen Salzsäure und sucht das Wismuth durch Zusatz von viel Wasser in der durchlaufenden Lösung auf.

Der Verf. bemerkt hierzu noch, dass es für die Nachweisung von wenig Kadmiumoxyd bei viel Kupferoxyd besser sei, zuerst letzteres dadurch aus der Lösung beider zu entfernen, dass man dieselbe nach starkem Ansäuern mit Salzsäure zum Kochen erhitze und nach und nach eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron hinzufüge, bis eine milchige Ausscheidung von Schwefel eintrete, worauf man nach dem Abfiltriren des Schwefelkupfers die concentrirte Flüssigkeit mit Natronlauge auf Kadmiumoxyd prüfen könne. *)

V) Die von den unter IV erwähnten Metallen abfiltrirte Flüssigkeit wird mit wenig Salpetersäure gekocht und in einem kleinen Theil durch Rhodankalium auf Eisen geprüft. Den Rest fällt der Verf. nach der Neutralisation durch Ammoniak mit kohlensaurem Baryt, nachdem er, wenn Phosphorsäure und Borsäure etc. vorhanden sind, erforderlichen Falls eine genügende Menge Eisenchlorids zugefügt hat. Der Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die nach Austreibung der Kohlensäure filtrirte Flüssigkeit mit ziemlich viel Natronlauge übersättigt und, ohne dass man den dabei entstehenden Niederschlag abfiltrirt, mit so viel übermangansaurem Kali versetzt, dass sie eine röthliche Farbe annimmt, hierauf mit 1 bis 2 Tropfen Salmiaklösung versetzt, gekocht und filtrirt. Einen Theil der so erhaltenen Flüssigkeit versetzt man mit Bleizucker und überschüssiger Essigsäure, wobei, falls Chromoxyd in der ursprünglichen Substanz vorhanden war, chromsaures Bleioxyd niederfällt. Der andere Theil dient zur Ausmittelung der Gegenwart von Thonerde unter Anwendung von Salmiak. **)

---

*) Für den umgekehrten Fall, der Gegenwart von wenig Kupfer bei viel Kadmium, ist die andere vorgeschlagene Reaction auch nicht sehr charakteristisch In dem oben erwähnten Werke verweist der Verf. (p. 147) zur Erkennung des Kupfers nur auf die lasurblaue Farbe der ammoniakalischen Lösung. Cn.

**) Bei Gegenwart von schwefelsauren Alkalien wird durch den kohlensauren Baryt auch die grösste Menge des Manganoxyduls (wie der noch vorhandenen Strontianerde und Kalkerde) niedergeschlagen, indem nur soviel

VI) Das beim Fällen mit kohlensaurer Baryterde erhaltene Filtrat dient dem Verf. zur Prüfung auf Manganoxydul, Magnesia, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, und auf Kalkerde, für den Fall, dass wegen zu geringer Menge derselben der unter II erwähnte Niederschlag keinen Gyps enthielt. Er fällt dasselbe mit überschüssiger Schwefelsäure, filtrirt, und übersättigt mit kohlensaurem Ammoniak, wobei er einige Minuten lang gelinde erwärmt, prüft einen Theil des letzteren Niederschlags durch Schmelzen mit Soda und Salpeter auf Manganoxydul, löst den übrigen Theil in Salzsäure, neutralisirt mit Ammoniak, fügt viel Salmiak hinzu und scheidet den Kalk*) durch oxalsaures Ammoniak ab. In der von den kohlensauren Salzen abfiltrirten Flüssigkeit reagirt er mit phosphorsaurem Natron auf Magnesia, filtrirt, dampft das Filtrat zur Trockne, löst wieder in Salzsäure, und reagirt zuerst auf Kobaltoxydul mit salpetrigsaurem Kali und Essigsäure und sodann, nach Entfernung des dabei entstehenden Niederschlages, auf Nickeloxydul mit Natronlauge.

VII) Zur Prüfung auf Zink fügt der Verf. zu einem Theil der ursprünglichen Lösung nach Entfernung der durch Salzsäure und durch Schwefelsäure entstehenden Niederschläge Natronlauge im Ueberschuss, kocht**), filtrirt, versetzt die durchlaufende Flüssigkeit mit einigen Tropfen kohlensauren Ammoniaks und überschüssigem Salmiak, kocht abermals bis aller Geruch nach Ammoniak verschwunden ist und eine klare Probe der filtrirten Flüssigkeit bei weiterem Kochen sich nicht mehr trübt, filtrirt und schlägt etwa vorhandenes Zinkoxyd durch Ferrocyankalium nieder.***)

---

von den kohlensauren Salzen dieser Basen in der Kälte aufgelöst bleibt, als der vorhandenen Salmiakmenge entspricht, und ein Gleiches findet natürlich statt, wenn z. B. das Mangan von vornherein als schwefelsaures Salz vorhanden ist. — In dem oben citirten Werke schreibt der Verf. daher auch vor (p. 148), die saure Lösung mit Chlorbaryum auszufällen und sodann mit kohlensaurem Natron zu neutralisiren. Cn.

*) Wobei aber auch noch geringe Mengen oxalsaurer Strontianerde niederfallen können. Cn.

**) Wobei, wenn die alkalische Lösung verdünnt ist, fast alles Zinkoxyd gefällt wird. Cn

***) Wenn auch das Bestreben des Verf. die Reagentien Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium aus dem System der qualitativen Analyse fern zu halten, weil sie durch ihren Geruch belästigen und auf gewisse in der Nähe befindliche Metallpräparate nachtheilig einwirken können, einige Berechtigung

Maassanalytische Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure. Gräger macht den Vorschlag (Neues Jahrb. f. Pharmacie 27. pag. 65), die maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure in der Weise auszuführen, dass man das gelöste schwefelsaure Salz durch Chlorbaryum in Chlormetall verwandelt, dieses sodann, ohne zu filtriren, durch kurze Zeit fortgesetzte Digestion mit überschüssigem, kohlensaurem Silberoxyd in kohlensaures Salz überführt, wobei auch das überschüssige Chlorbaryum bis auf eine Spur kohlensaurer Baryterde, welche gelöst bleibt, wieder aus der Lösung entfernt wird, und nun das entstandene kohlensaure Salz nach dem Filtriren mit Normalsalpetersäure bestimmt. Bei gleichzeitiger Gegenwart von kohlensauren Alkalien und Chlorverbindungen könne die Methode auch angewandt werden, indem man zunächst die ersteren in einem abgemessenen Theil der Lösung durch Normalsalpetersäure bestimme, sodann in einem anderen abgemessenen Theil nach der Neutralisation mit Salpetersäure das Chlor mit salpetersaurem Silberoxyd und chromsaurem Kali ausmittele, schliesslich mit einem dritten Theile, ebenfalls nach der Neutralisation mit Salpetersäure und Behandlung mit Chlorbaryum und kohlensaurem Silberoxyd die Menge des neu

---

besitzt im Interesse Solcher, welche sich mit derartigen Arbeiten beschäftigen wollen, ohne sich eines Laboratoriums bedienen zu können, dessen Einrichtungen die erwähnten Mängel zu beseitigen gestatten, so scheint uns doch der im Obigen vorgeschriebene Gang für feinere Versuche nicht besonders empfehlenswerth, weil schwer nachzuweisen sein möchte, dass er in allen Fällen, die vorkommen können, zu genauen und richtigen Resultaten führt. — Beim Unterricht von Anfängern möchten wir denselben aber schon deshalb nicht an die Stelle des gewöhnlichen treten lassen, weil gerade die für die analytische Chemie im Allgemeinen doch stets so wichtig bleibende Kenntniss der Reactionen von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium und alles dessen, was damit zusammenhängt, am zweckmässigsten durch schon vom ersten Anfang der praktischen Arbeiten an vielfach geübte Anwendung derselben begründet und befestigt wird. — Uebrigens scheint der Verf. von der absoluten Entbehrlichkeit der in Rede stehenden Reagentien doch nicht ganz überzeugt zu sein, denn in dem oben citirten Werke empfiehlt er (p. 145) bei der Untersuchung der durch Arsenik- und Antimonwasserstoff auf Porcellan erzeugten Flecken die Umwandlung derselben in Schwefelverbindungen durch Betupfen mit Schwefelammonium mit darauf folgender Verdampfung des Ueberschusses des letzteren und Behandlung der Schwefelverbindungen mit Salzsäure etc., für den Fall, dass es sich um die Nachweisung geringer Mengen von Arsenik neben viel Antimon handelt. Cn.

entstandenen kohlensauren Salzes feststelle und von derselben die dem ursprünglich vorhanden gewesenen Chlor entsprechende Quantität abziehe, wonach der Rest der zu bestimmenden Schwefelsäure äquivalent sei. Das Verfahren sei auf alle schwefelsauren Salze anwendbar, deren Basen durch kohlensaures Alkali vollständig abgeschieden werden könnten, namentlich auch auf Mineralwasser. Enthalte ein solches keine Erdsalze, so erhalte man aus der Chlor- und Schwefelsäurebestimmung zugleich den Betrag der vorhandenen Alkalien, seien aber Erdsalze vorhanden, so liesse sich die Menge der Basen derselben ebenfalls ausmitteln, falls man eine bestimmte Menge von kohlensaurem Natron zu ihrer Fällung anwende. Um in Betreff der anzuwendenden Menge von kohlensaurem Silberoxyd einen gewissen Anhalt zu gewinnen, solle man nach der Fällung durch Chlorbaryum in einem abgemessenen kleinen Theile der Flüssigkeit das Chlor bestimmen und hiernach das Silbersalz in einem kleinen Ueberschusse bemessen. — Ob der Verf. Versuche über die praktische Ausführung dieser Vorschläge angestellt hat, erwähnt er nicht, es wären aber Angaben darüber um so mehr erwünscht gewesen, als das kohlensaure Silberoxyd bekanntlich in Wasser nicht vollständig unlöslich ist und nach Wittstein *) namentlich von kohlensauren Alkalien in nicht ganz unbedeutender Menge aufgelöst wird.

Ueber die Anwendung titrirter Säuren bei gewissen quantitativen Kohlensäurebestimmungen. F. Stolba **) macht auf die Vortheile aufmerksam, welche sich darbieten, wenn man bei dem üblichen Verfahren der Kohlensäurebestimmung, bei welchem man das Gewicht der durch eine andere Säure ausgetriebenen, getrockneten Kohlensäure ausmittelt, eine bekannte Quantität der Säure anwendet und den Ueberschuss der letzteren maassanalytisch feststellt. Bei der Analyse constant zusammengesetzter kohlensaurer Salze (der Alkalien, des Kalkes etc.) erhält man dadurch sofort eine Controle der Kohlensäurebestimmung, bei doppeltkohlensauren Salzen oder kohlensaurem Kupferoxyd, kohlensaurem Zinkoxyd etc. (bei welchen letzteren natürlich Kupferoxydammoniak zur Bestimmung des Säureüberschusses dienen muss), ergibt sich aus dem Versuch sogleich der Wassergehalt, bei Analysen von Soda oder Pottasche, welche freie Alkalien enthalten, findet

*) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 15. pag. 410.

**) Verhandl. der königl. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften in Prag. — Sitzung vom 18. Decbr. 1865.

man ebenso mit einem Versuch den Betrag der letzteren und in Carbonaten, welche ohne Zersetzung nicht getrocknet werden können, das Verhältniss zwischen Säure und Basis. Bei der Ausführung der Analysen benutzt der Verf. den bekannten Mohr'schen Apparat, aus einem Kolben mit Trockenröhre und mit einer Kugelpipette bestehend, welche letztere die zur Zersetzung erforderliche Flüssigkeit enthält und oben durch einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn verschlossen ist, und schlägt im Uebrigen einen der beiden folgenden Wege ein. Entweder mengt er in dem trocknen Zersetzungsgefäss die gewogene trockene Substanz mit einem gewogenen Ueberschuss reiner krystallisirter Oxalsäure und lässt dann nach dem bekannten Verfahren die erforderliche Menge Wasser aus der Pipette in den geneigt gehaltenen Kolben zutropfen und die Zersetzung sich vollenden; oder er lässt aus einer Burette mittels einer feinen Spitze eine genau gemessene Menge verdünnter Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure in die zu dem Zersetzungsapparat gehörige, unten mit etwas Talg verschlossene Pipette, deren Stopfen innen mit Wachs getränkt ist, einfliessen, setzt auf dieselbe das Kautschukröhrchen mit Quetschhahn und erwärmt, um den Talg zu schmelzen und durch Oeffnung des Quetschhahns die Säure allmählich auf das neben Wasser im Kolben befindliche kohlensaure Salz abfliessen lassen zu können. Den Talgverschluss der Pipette stellt der Verf. her, indem er die mit Fliesspapier getrocknete Spitze der letzteren über einer Flamme erwärmt, wobei dieselbe nach oben gehalten wird; hält er nun ein Stückchen Talg daran, so zieht sich letzteres geschmolzen in die Spitze und erstarrt darin in der Kälte zu einem vollkommen dichten Verschluss. Um eine für die erforderliche Genauigkeit der Analyse hinreichende Quantität des kohlensauren Salzes zersetzen zu können, ohne Apparate anwenden zu müssen, deren Gewicht zu gross sein würde, benutzt der Verf. eine Säure, welche stärker ist als die Normalsäure, und zwar 3mal so stark, so dass 18 CC. derselben zur Zerlegung von 1 bis 2 Grm. der gewöhnlich vorkommenden kohlensauren Salze (Soda, Pottasche etc.) ausreichen.

Qualitative Trennung von Eisen, Thonerde und Chrom. F. S. Barff*) macht den Vorschlag zu diesem Zwecke das Chromoxyd mittels Salpetersäure und chlorsaurem Kali in Chromsäure überzuführen,

---

*) Laboratory, April 20, 1867. 89 durch Zeitschr. f. Chemie N. F. 3, pag. 412.

weil das am meisten zur Anwendung kommende Verfahren, die gefällten Oxyde mit Soda und Salpeter zu schmelzen, oft sehr unsichere Resultate gebe *). Der Verf. löst die gefällten, ausgewaschenen und gegetrockneten Oxyde in starker Salpetersäure und hält, indem er von Zeit zu Zeit chlorsaures Kali einträgt, die Flüssigkeit 4 bis 5 Min. im Sieden, welche Zeit in der Regel zur Ueberführung von sämmtlichem Chromoxyd in Chromsäure ausreicht. Die Gegenwart von Wasser verzögert die Oxydation. Nachdem Eisen und Mangan durch Kali, und die Thonerde durch Salmiak und Ammoniak entfernt sind, soll die Chromsäure durch ein Baryterdesalz gefällt werden.

Ueber die maassanalytische Bestimmung löslicher Ferro- und Ferridcyanverbindungen und eine Titrestellung für Chamäleon. W. F. Gintl **) zieht bei der maassanalytischen Bestimmung des Ferrocyankaliums nach der Methode von E. de Haen ***) mit übermangansaurem Kali in saurer Lösung die Anwendung von Schwefelsäure der von Salzsäure vor, weil alsdann die im letzteren Falle (ausser bei sehr starker Verdünnung) schon zu Anfang des Versuches zum Vorschein kommende, die Erkennung der Endreaction erschwerende milchige Trübung nicht oder doch nur in verhältnissmässig concentrirten Lösungen auftrete †). Die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung bleibt nach dem Verf., wenn sie ca. 0,2 bis 0,25 Grm. der Ferrocyanverbindung in 100 CC. Wasser gelöst enthält, vom Anfange bis zu Ende der Operation völlig klar und es lässt sich der Endpunkt der Reaction mit grösserer Schärfe wahrnehmen als bei Anwendung von Salzsäure. Bei den unter Anwendung von Schwefelsäure ausgeführten Versuchen mit einer Lösung von übermangansaurem Kali, deren Gehalt gegen Eisen, Eisenoxydulammoniaksulfat und Oxalsäure gestellt war, erhielt der Verf. 100,07 bis 100,34 anstatt 100 Ferrocyankalium (de Haen fand bei Anwendung von Salzsäure und bei einer Verdünnung von etwa 0,2 Ferrocyankalium in 200 bis 300 CC. Wasser 99,6 bis 100,4 Proc.). Um ein schärferes Erkennungsmittel für die Vollendung

---

*) Ich habe daher schon seit längerer Zeit den Salpeter durch chlorsaures Kali ersetzt, vergl. meine Anl. zur qual. An. 12. Aufl. S. 119. R. F.

**) Sitzungsber. der Wiener Akad. 2. Abth. Bd. 55. Maiheft 1867.

***) Annal. der Chem. und Pharm. 90. pag. 160.

†) Fresenius empfiehlt übrigens in der 5. Aufl. seiner Anleitung zur quantitativen Analyse (S. 407), ebenfalls schon vorzugsweise die Anwendung von Schwefelsäure.

der Reaction als den Uebergang der Farbe der Lösung aus reinem Gelb in Gelbroth zu erhalten, setzt der Verf. der zu titrirenden Lösung der Ferrocyanverbindung eine Spur eines löslichen Eisenoxydsalzes zu. Die Flüssigkeit nimmt dann eine blaue Farbe an, welche bei dem Zusatz der Schwefelsäure in Blaugrün übergeht. Letztere Färbung erhält sich so lange als noch unverändertes Ferrocyan gegenwärtig ist und geht erst mit dem Verschwinden der letzten Spur desselben in eine gelbe über, die durch weiteren Zusatz von übermangansaurem Kali ins Röthliche zu spielen beginnt. Mit dem Verschwinden der grünen Färbung ist sonach ganz präcis das Ende der Operation angezeigt. Mit dieser Modification ausgeführte Versuche ergaben 99,88 bis 100,17 Proc. Ferrocyankalium. — Der Verf. hält dafür, dass die rasche und sichere Titrirung, welche das Ferrocyankalium mit übermangansaurem Kali zulässt, in Verbindung mit den geringen Umständen, welche seine Reinigung und Auflösung verlangen, ferner mit der Beständigkeit, welche es beim Aufbewahren zeigt und besonders mit seinem hohen Atomgewicht, es ganz besonders zur Ermittelung des Titers einer Lösung von übermangansaurem Kali geeignet erscheinen lasse.

Sollen Ferridcyanverbindungen maassanalytisch bestimmt werden, so empfiehlt der Verf. Natriumamalgam als Reductionsmittel, von welchem man ein paar erbsengrosse Stücke in die neutrale oder alkalische, in einem mehr hohen als weiten Gefässe befindliche ferridcyanhaltige Lösung eintragen soll, worauf dann, ohne Mithülfe von Wärme die Reduction sich in mindestens zehn Minuten vollende.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber eine besondere Art der Auflösung des Jod's bei Gegenwart gewisser organischer Verbindungen. Hlasiwetz*) hat die Beobachtung gemacht, dass wässerige Lösungen von Resorcin, Orcin und Phloroglucin, besonders beim Erwärmen, beträchtliche Mengen

*) Wiener Berichte der Academie 1867. pag. 131.

Jod auflösen, ohne sich zu färben. Unmittelbar um das eingetragene Jod herum bildet sich eine gelbbraune Schichte, die beim Umrühren unter Entfärbung verschwindet. Man kann die Flüssigkeit kochen, ohne dass eine Spur Joddampf fortgeht, erst wenn ihr Lösungsvermögen überschritten ist, färbt sie sich und gibt beim Erhitzen Joddampf aus. Diese Lösungen reagiren fast ganz neutral und es bildet sich kein, oder nur Spuren von Jodwasserstoff. Eine Stärkelösung zeigt kein freies Jod an; ebensowenig wird Schwefelkohlenstoff beim Schütteln damit gefärbt. Ja, man kann sogar den Versuch umkehren und findet, dass eine dunkelviolette Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff beim Schütteln mit der Lösung einer der genannten Substanzen total entfärbt wird. — Bereitet man sich eine verdünnte alkoholische Jodlösung von bestimmtem Gehalt und versetzt anderntheils die Lösung einer gewogenen Menge der Substanz mit einigen Tropfen dünnen Stärkekleisters, so kann man mit der ersteren die letztere unter denselben Erscheinungen abtitriren, wie Jod mit schwefliger Säure. Die Concentration der Flüssigkeiten und die Temperatur bedingen Differenzen, die Verfasser durch eine grössere Versuchsreihe festzustellen beabsichtigt. — Die Verbindungen, die das Jod mit diesen organischen Substanzen eingeht, sind von der losesten Art. Selbst beim vorsichtigsten Abdampfen der Flüssigkeiten im Vacuum zersetzen sie sich; es krystallisirt allmählich die Substanz unverändert aus, das Jod wird frei und beschlägt die Wände der Glocke. Doch kann anderntheils, da die Flüssigkeiten nicht die Reaction des freien Jod's zeigen, dasselbe nicht in der gewöhnlichen Art gelöst sein. Der Vorgang, für welchen sich kein vollkommen analoger Fall anführen lässt, hält gewissermaassen die Mitte zwischen Lösung und chemischer Verbindung; er scheint eine Moleculuraddition von geringster Beständigkeit zu sein. — In viel geringerem Grade zeigen auch die wässerigen Lösungen vieler anderer organischer Substanzen dieselbe Eigenschaft.

Ueber die Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit der Pikrinsäure und ihre Anwendung in der Analyse. I. Darstellung. Zur Darstellung dieser bekanntlich von Fritzsche entdeckten Verbindungen, bedient sich Berthelot*) einer bei 20 bis 30° C. gesättigten Lösung von Pikrinsäure in gewöhnlichem Alkohol, welche Derselbe auf dreierlei Weise auf die Kohlenwasserstoffe einwirken lässt.

*) Bulletin de la société chimique 1867. pag. 30.

1. Man mischt eine in der Kälte gesättigte Lösung des Kohlenwasserstoff in gewöhnlichem oder absolutem Alkohol mit der Pikrinsäurelösung, wobei sich beim Naphtalin sogleich, oder beim Umrühren mit einem Glasstab, ein sehr charakteristischer, aus gelben Krystallnadeln bestehender Niederschlag bildet. Alle anderen krystallisirten Kohlenwasserstoffe, welche ähnliche Verbindungen mit der Pikrinsäure geben, sind in kaltem Alkohol zu schwer löslich um in solcher Lösung durch Pikrinsäure in der angegebenen Weise gefällt zu werden. Diese lösen sich jedoch, sobald sie noch nicht rein, sondern mit den begleitenden Brenzölen etc. gemischt sind, viel leichter in kaltem Alkohol und können dann häufig aus einer solchen Lösung durch Pikrinsäure zur Ausscheidung gebracht werden.

2. Man macht eine in der Hitze gesättigte Lösung des Kohlenwasserstoffs und mischt diese heiss mit der kalt gesättigten Lösung der Pikrinsäure. Dieses Verfahren gelingt mit den meisten Kohlenwasserstoffen.

3. Man löst in der Hitze den Kohlenwasserstoff in einer kalt gesättigten alkoholischen Auflösung von Pikrinsäure, kocht einige Augenblicke und lässt erkalten. Die gewünschte Verbindung scheidet sich beim Erkalten sogleich oder nach einigen Stunden aus.

Nach diesen Methoden erhielt Berthelot charakteristische Pikrinsäureverbindungen mit dem Naphtalin, Reten, Anthracen und seinen Homologen, Chrysen (Triphenylen), Benzerythren *) und einem bei 260° C. flüchtigen Kohlenwasserstoff im rohen Anthracen aus Steinkohlentheer. Benzol, Cumol und ihre Homologen geben ebensowenig wie das Styrol nach den beschriebenen Methoden Verbindungen mit der Pikrinsäure, die ersten beiden jedoch nach Fritzsche und der letzte nach des Verf. Erfahrungen, wenn man die Pikrinsäure direct in dem Kohlenwasserstoff löst, worauf sich nach dem Erkalten oder beim freiwilligen Verdunsten die gewünschte Verbindung ausscheidet. Das Phenyl und seine Homologen, die Terpene, die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgas-Aethylen- (C_nH_n) und Acetylenreihe ($C_{2n}H_{2n-2}$) verbinden sich bei Gegenwart von Alkohol nicht mit der Pikrinsäure.

II. Eigenschaften. 1. Naphtalin $C_{20}H_8$. Schöne, gelbe, sternförmig vereinigte Nadeln, schon mit blossem Auge erkennbar, besser unter dem Mikroskop. In überschüssigem Alkohol unter Zersetzung löslich.

*) So nennt Berthelot einen durch Einwirkung der Hitze auf Benzin erhaltenen Kohlenwasserstoff, welcher nach dem Chrysen überdestillirt.

Diese Pikrinsäureverbindung ist sehr geeignet um das Naphtalin von dem Phenyl zu unterscheiden, welches in alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung keinen Niederschlag gibt.

2. Reten $C_{36} H_{18}$. Schöne orangefarbene Nadeln, der Naphtalinverbindung sehr ähnlich, unterscheidet sich aber dadurch von dieser, dass sie sich in einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung des Retens nicht bildet.

3. Anthracen $C_{28} H_{10}$. Brillant rubinrothe Nadeln, die unter dem Mikroskop als abgebrochene Prismen erscheinen. Durch einen Ueberschuss von Alkohol wird diese Verbindung am leichtesten von allen zersetzt. Fügt man zu der rothen Lösung nur wenig Alkohol, so färbt sie sich sofort gelb und ein Tropfen liefert nach dem Verdunsten unter dem Mikroskop Krystalle von Anthracen, denen nur noch wenige Nadeln der rothen Verbindung beigemischt sind. Dieselbe Zersetzung tritt ein, wenn die alkoholische Pikrinsäurelösung bei zu niedriger Temperatnr gesättigt wurde. Am besten fällt das Resultat aus, wenn man das Anthracen in einer bei 30 bis 40° C. gesättigten Pikrinsäurelösung löst. — Nach den Untersuchungen von Berthelot sind in dem rohen Anthracen aus dem Steinkohlentheer noch andere Kohlenwasserstoffe, wahrscheinlich homologe Glieder, enthalten, welche ähnliche Verbindungen wie das Anthracen mit der Pikrinsäure geben.

4. Chrysen (Triphenylen) $C_{36} H_{12}$ oder $(C_{12} H_4)_3$. Mit diesem Namen bezeichnet Berthelot einen durch Einwirkung von Hitze aus dem Benzen erhaltenen Kohlenwasserstoff, der sich auch in kleinen Mengen in dem rohen Anthracen aus Steinkohlentheer findet. In der Kälte gibt das Chrysen mit der Pikrinsäure keine Verbindung, löst man dasselbe jedoch heiss in einer kalt gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung und lässt einige Zeit kochen, so bildet sich nach dem Erkalten ein körnig gelber Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop gesehen aus sehr kleinen gelben Nadelbüscheln besteht, die keine Aehnlichkeit mit den grossen gelben Nadeln der Naphtalin — und den grossen, rothen Krystallen der Anthracen-Verbindung haben.

Enthält die kochende alkoholische Lösung einen Ueberschuss von Chrysen, so scheiden sich beim Erkalten neben dem Chrysenpikrat auch weisse durchsichtige Spiesse von reinem Chrysen ab. Ist neben dem Chrysen noch Benzerythren vorhanden, so nehmen die gelben Büschel des Chrysenpikrats eine bräunliche Farbe an, und schrumpfen nach und nach zu kleinen, gefranzten, tropfenförmigen Massen zusammen. Möglich, dass zwischen dem Chrysen und Benzerythren noch ein weiterer

Kohlenwasserstoff liegt, dem diese eigenthümliche Pikrinsäureverbindung zukommt.

5. Benzerythren. Dieser orange gefärbte Kohlenwasserstoff, welcher sich auch im rohen Anthracen findet, ist selbst in kochendem Weingeist beinahe unlöslich. Kocht man ihn jedoch mit einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure, so scheidet sich beim Erkalten die gewünschte Verbindung in bräunlich gefärbten Flocken aus, die unter dem Mikroskop ein körniges Gefüge zeigen.

6. Bei 260° C. flüchtiger, in rohem Anthracen enthaltener Kohlenwasserstoff. Berthelot erhielt diesen vom Naphtalin und Phenyl verschiedenen Kohlenwasserstoff bei der fractionirten Destillation der flüchtigsten Theile des rohen Anthracens; wahrscheinlich ist derselbe identisch mit einem Produkt, welches der Verf. durch Einwirkung von Aethylen auf Benzol erhielt.

Eine kalte alkoholische Lösung dieses Kohlenwasserstoffs wird durch die Pikrinsäurelösung nicht getrübt (Unterschied vom Naphtalin), löst man denselben aber heiss in der Pikrinsäurelösung, so scheiden sich nach dem Erkalten und längerem Stehen schöne orangerothe Nadeln aus, die in Alkohol ungleich löslicher sind, als die entsprechenden Verbindungen des Naphtalins und Anthracens.

Berthelot hebt hervor, dass die beschriebenen Verbindungen der Pikrinsäure allein nicht genügen um die genannten Kohlenwasserstoffe zu unterscheiden, nichtsdestoweniger aber sind sie in gewissen Fällen sehr geeignet um ähnliche Körper wie Phenyl und Naphtalin oder Anthracen und Naphtalin neben einander zu erkennen, da sich z. B. die gelben Nadeln der Naphtalinverbindung unter dem Mikroskop mit Leichtigkeit von den rothen des Anthracenpikrats unterscheiden lassen. Ein vorzügliches Mittel aber geben diese Pikrinsäureverbindungen, wie Fritzsche schon gezeigt hat, zur Trennung derjenigen Kohlenwasserstoffe, die eine Verbindung mit der Pikrinsäure eingehen, von solchen, welche keine derartigen Verbindungen liefern. Zu diesem Zweck löst man die Kohlenwasserstoffe gleichzeitig mit der Pikrinsäure in kochendem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich die Pikrinsäureverbindung des einen Kohlenwasserstoffs aus, während der andere gelöst bleibt. Man sammelt die Krystalle, presst sie zwischen Fliesspapier und zerlegt die Verbindung darauf mit Ammon. Der abgeschiedene Kohlenwasserstoff wird dann durch Destillation oder Krystallisation gereinigt. Der andere, sich nicht mit der Pikrinsäure verbindende Kohlenwasserstoff bleibt, gemischt mit einer geringen Menge des ersten und einem Ueberschuss von Pikrinsäure, in dem Alkohol gelöst. Man sättigt die letztere mit

Ammon und erhitzt die Mischung bis zum Siedepunkt, worauf der Kohlenwasserstoff sich abscheidet und nach dem Erkalten durch Decantation getrennt werden kann. Dieser zweite Kohlenwasserstoff schliesst noch geringe Mengen des ersten ein, die durch eine abermalige Behandlung mit Pikrinsäure etc. abgeschieden werden. Berthelot hat nach angegebener Methode aus den höher siedenden Theilen des Steinkohlentheeröls einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Cymols $C_{20}H_{14}$ abgeschieden.

Ungleich schwieriger ist es zwei Kohlenwasserstoffe mit Hülfe der Pikrinsäure von einander zu trennen, sobald beide mit derselben Verbindungen eingehen. Aber auch in solchen Fällen gelangt man nach Berthelot's Untersuchungen häufig durch fractionirte Fällung oder besser durch successive Krystallisation zum Ziele.

Rosanilin als Reagens auf freie Fettsäuren. Nach den Untersuchungen von Emil Jacobsen*) lösen neutrale Oele trockenes Rosanilin weder beim Schütteln noch beim Erwärmen im Wasserbade auf. War das Oel jedoch ranzig, enthält dasselbe also freie Fettsäuren, so färbt es sich bald schwach roth. Bei sehr stark ranzigem Oel erreicht der Farbenton die Tiefe von Himbeersaft. Käufliche Fuchsine (salzsaures arsensaures Rosanilin etc.) lösen sich weder in neutralen noch ranzigen Oelen auf. Oelsäure (oder eine andere Fettsäure) löst Rosanilin augenblicklich in grosser Menge und färbt sich damit bis zur Undurchsichtigkeit; ölsaures Rosanilin wird von neutralen Oelen und Fetten in allen Verhältnissen gelöst. In manchen Fällen kann daher Rosanilin benutzt werden, freie Fettsäuren in Oelgemischen etc. zu erkennen. Im Handel kommen z. B. seit einigen Jahren unter verschiedenen Namen weisse Leberthrane vor (Baschin'scher Thran, Labrador Thran etc.), die entweder gar keine Leberthrane, sondern flüssiges Fett verschiedener Seesäugethiere sind, oder auf die Weise hergestellt werden sollen, dass man hellblanken Leberthran mit Pottaschenlauge schüttelt, längere Zeit absetzen lässt und filtrirt. Da die medicinische Wirksamkeit des Leberthrans nun aber wesentlich seinem Gehalt an freien Fettsäuren zugeschrieben werden muss, so kann solchem weissen Thran keine andere medicinische Wirkung als jedem beliebigen neutralen fetten Oele innewohnen, denn das Fett der Seesäugethiere enthält keine freie Fettsäuren, Pottasche entzieht sie dem

*) Chem. techn. Repert. 1. p. 84.

Leberthran. Es kommt aber auch mitunter ein so hellfarbiger „ächter“, d. h. nicht mit Lauge behandelter Leberthran vor, dass man versucht sein kann, ihn für einen der oben beschriebenen zu halten. Aechter Leberthran im Reagensglase mit etwas Rosanilin geschüttelt, färbt sich sehr bald schon in der Kälte roth, beim Erwärmen im Wasserbade nimmt er Rosanilin bis zur tief dunkelrothen Färbung auf, unächter Thran färbt sich dagegen nicht, eine schwache Färbung zeigt an, dass er ranzig geworden. Ein sogen. Labrador-Thran, fast wasserhell, von äusserst mildem Geschmack und Geruch, zeigte auch bei längerem Erhitzen im Wasserbade durch Rosanilin nicht die mindeste Färbung. Als Schmieröl werden neuerdings Gemische von schwerem, paraffinhaltigem Petroleum (Petroleumrückstand) mit fetten Oelen (Rüböl) angefertigt; nun ist es vorgekommen, dass der Fabrikant statt des Rüböls die billigere Oelsäure, welche sehr rasch die Maschinentheile angreift, verwendet; auch für diesen Fall kann man mittelst Rosanilin's sehr rasch die Gegenwart der Oelsäure constatiren. Bei einigermaassen erheblichem Gehalt eines Oels an freier Fettsäure löst sich das in Pulverform in das Oel gebrachte Rosanilin sehr bald auf; ist wenig freie Fettsäure vorhanden, ist ein Oel nur ranzig, so dauert der Eintritt der Färbung längere Zeit. Für letzteren Fall verfährt man zweckmässiger folgendermaassen: Man bereitet sich eine kalt gesättigte Lösung von Rosanilin in absolutem Alkohol, schüttelt einige Tropfen dieser Lösung mit dem zu prüfenden Oele und erwärmt die Mischung in einem Bechergläschen im Wasserbade bis zur Verflüchtigung des Alkohols. War keine freie Fettsäure vorhanden, so scheidet sich beim Stehen das ausgeschiedene Rosanilin aus dem ungefärbten Oele am Boden ab, oder bleibt bei sehr dickflüssigem Oele als bräunliches Pulver in dem Oele suspendirt. Aus einer Handlung entnommene Proben von Provenceöl und fettem Mandelöl wurden durch Rosanilin nicht gefärbt, Mohnöl färbte sich schwach roth, Leinöl stärker roth (durch die gelbe Farbe des Leinöls bräunlich nüancirt), am stärksten Ricinusöl. Provenceöl, mit 5 Proc. Oelsäure versetzt, zeigte die Farbentiefe von Himbeersaft. — Selbstverständlich kann das Rosanilin auch zur Prüfung auf feste Fettsäuren benutzt werden, die man dazu natürlich im Wasserbade verflüssigen muss; eine höhere Erhitzung als 100° C. ist nicht rathsam und kann zu Täuschungen Veranlassung geben. Man könnte statt des Rosanilins wohl auch eine andere Anilinfarbstoffbasis anwenden, die rothe Farbe ist aber für das Auge am empfindlichsten und compensirt am leichtesten die etwa vorhandene natürliche gelbe Farbe des Oeles oder Fettes.

Ueber das Verhalten der Eiweisskörper gegen Borsäure. Brücke *) hat gefunden, dass die Wirkung der Borsäure auf Eiweisskörper keinerlei Aehnlichkeit hat mit der Wirkung der übrigen Säuren, welche bis jetzt in dieser Richtung untersucht worden sind, mit alleiniger Ausnahme der Kohlensäure. Mit dieser ist aber die Aehnlichkeit so gross, dass abgesehen von dem, was der Aggregatzustand mit sich bringt, in Lösungen von Eiweisskörpern eingeleitete Kohlensäure ganz wie verdünnte Borsäure wirkt. In Uebereinstimmung hiermit hindert eine verdünnte Borsäurelösung, selbst solche die noch 2 Proc. geschmolzene Borsäure enthält, nicht die Gerinnung des Blutes, auch coagulirt sie die Milch nicht. Ebensowenig kann man mittelst Borsäure aus Albumin Syntonin erzeugen, dagegen kann man mit Borax, ähnlich wie durch kohlensaures Natron, gewöhnliches Albumin in fällbares umwandeln.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Quantitative Analyse der Fette. A. C. Oudemans jun. **) schlug zur quantitativen Analyse einiger Ost-Indischen Fettarten das folgende Verfahren ein: Um zunächst das quantitative Verhältniss der ölsauren zu den anderen Glyceriden zu bestimmen, verseifte Oudemans eine kleine Menge (etwa 10 Grm.) des Fettes mit Kali, und schied ohne weiteres aus der vollkommen fertigen und klaren Seife die gesammten fetten Säuren mit verdünnter Schwefelsäure ab. Das Gemenge der fetten Säuren wurde mit Wasser gewaschen und mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron auf dem Wasserbade getrocknet. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht und durch ein im Wasserbadtrichter befindliches Filter gegossen; nachdem durch wiederholtes Kochen mit neuen Portionen Alkohol und Auswaschen des Filters alle Fettsäuren in alkoholische Lösung gebracht waren, wurde letztere mit etwas Wasser vermischt und sodann mit überschüssigem essigsaurem Bleioxyd versetzt. Die gefällten Bleisalze wurden ausgewaschen und danach zuerst an der Luft, später unterm Exsiccator völlig getrocknet. Von der trocknen Masse wurde sodann eine abgewogene Menge in einem geschlossenen Kolben mit wasser-

*) Bericht der Wiener Academie 1867. p. 125.
**) Journ. f. prakt. Chemie Bd. 99, pag. 407.

freiem Aether extrahirt; durch wiederholtes Ausziehen mit neuen Quantitäten Aether und sorgfältiges Auswaschen wurde die vollständige Trennung des ölsauren Bleioxyds von den Bleisalzen der Säuren $C_n H_{2n} O_2$ gesichert. — Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde bei gelinder Wärme getrocknet und als ölsaures Bleioxyd in Rechnung gebracht. Bisweilen wurde auch der feste Rückstand von Bleisalzen der Säuren $C_n H_{2n} O_2$ bestimmt. — Oudemans hat es vorgezogen diesen langen Weg zur Bestimmung der Oelsäure resp. des Oleïns einzuschlagen, weil sonst kaum eine genügende Bestimmung der genannten Körper zu erreichen ist. Wenn man auf gewöhnliche Weise eine Seife durch Chlornatrium ausscheidet und diese, nachdem sie in Wasser gelöst ist, mit Bleiacetat fällt, so zeigt der Niederschlag zuweilen eine starke Neigung sich an der Luft gelb zu färben, und durch Verdampfen des ätherischen Extracts bekommt man oft eine schmierige Masse als Rückstand, welche kein neutrales Bleisalz ist. Zusatz von Ammon vor der Fällung mit Bleizuckerlösung hat nicht immer das gewünschte Resultat und es ist dabei immer noch die Möglichkeit vorhanden, dass man dadurch basische fettsaure Bleisalze anstatt neutraler praecipitirt.

Zur Trennung der festen Fettsäuren $C_n H_{2n} O_2$ von einander befolgte Verf. die Methode von Heintz. Dabei wurde die vollständige Entfernung der Oelsäure, die bei der Behandlung einer grösseren Menge Fett sehr zeitraubend und wegen des schnellen Verdunstens des Aethers mit vielen Umständen verbunden ist, auf folgende Weise umgangen. Die vollkommen fertige Kaliseife wurde sogleich durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure zersetzt und das ausgeschiedene Gemenge von Fettsäuren in nicht zu starkem Alkohol unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde gut abgekühlt und die nach einigen Stunden auskrystallisirte Masse in einem leinenen Tuche ausgepresst. Die abgelaufene Flüssigkeit wurde einige Tage lang der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich durchgehends noch etwas feste Säure ausschied. Diese wird auf einem Filter gesammelt, mit schwachem Weingeist abgewaschen und zwischen Fliesspapier gepresst. Die zweite Portion feste Säure wurde mit der ersten vereinigt und nach der Methode von Heintz behandelt. Die letzten Mutterlaugen, welche hauptsächlich Oelsäure und die niederen Glieder der Reihe $C_n H_{2n} O_2$ enthalten konnten, wurden mit Wasser einer anhaltenden Destillation unterworfen, um so Laurinsäure, Caprinsäure etc. falls sie zugegen waren zu gewinnen. Oudemans hat sich hierbei wiederholt überzeugen können, dass sich Laurinsäure recht gut mit Wasser destilliren

lässt. Dagegen geht von Myristinsäure und Oelsäure keine merkbare Quantität mit den Wasserdämpfen über. — Bei einem grossen Gehalt an Oelsäure krystallisirt die Myristinsäure zum grössten Theil aus der weingeistigen Lösung aus; würde sie jedoch in dem Gemenge von festen Säuren nicht aufgefunden, so wäre man allerdings genöthigt, dieselbe in der Oelsäure haltenden Mutterlauge zu suchen. Oudemans ist ein solcher Fall bei seinen vielen Untersuchungen nicht vorgekommen.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

C. D. Braun.

Bestimmung des Kupferoxydul-Gehaltes in Gaarkupfer etc. Wenn man nach C. Aubel*) verdünnte Sauerstoffsäuren, am zweckmässigsten ist Schwefelsäure, unter gleichzeitigem Zusatz von schwefelsaurem Silberoxyd auf künstlich bereitetes oder natürliches Kupferoxydul (Rothkupfererz) einwirken lässt, so finden zwei Processe statt, welche sich durch folgende Formeln ausdrücken lassen:

$$Cu_2O + HO,SO_3 = Cu + CuO,SO_3 + HO.$$
$$Cu + AgO,SO_3 = Ag + CuO,SO_3.$$

Da somit ein Aequivalent ausgeschiedenes Silber 1 Aeq. Kupferoxydul entspricht, so kann letzteres leicht quantitativ bestimmt werden. Die Einzelnheiten der Analyse ergeben sich aus folgenden Beispielen:

Bestimmung des Rothkupfererzes von Nischne Tagilsk. Von den reinen gepulverten Krystallen wurden 0,5 Grm. im Porcellantiegel mit Wasser befeuchtet, 1,3 Grm. zerriebenes Silbersulfat beigemengt und noch etwa 10 CC. verd. Schwefelsäure von etwa 17° B. (1,1326 spec. Gew. b. 12,5° C.) hinzugefügt. Die Zersetzung beginnt

*) Aus dem Berggeist (1867, No. 64) durch Dingl. polyt. Journ. B. 185, p. 377.

augenblicklich und ist nach 1 1/2 bis 2 Stunden als beendet anzusehen. Man gibt darauf etwas Wasser hinzu, filtrirt ab, wäscht das ausgeschiedene Silber hinlänglich mit Wasser, trocknet und wägt. Der Verf. erhielt bei vorstehender Analyse 0,800 Grm. Silber, entsprechend 0,2349 Grm. Kupfer, oder da 1 Aeq. ausgeschiedenes Silber gleichwerthig mit 1 Aeq. Cu_2O ist = 0,529 Grm. des letzteren; somit ein Plus von 0,029 Grm. oder 105,8 Proc. statt 100 Proc. Bei einem zweiten Versuche, wobei ebenfalls 0,5 Grm. des Minerals zersetzt wurden, fand man 0,527 Grm. Cu_2O, somit 0,027 Grm. oder 5,4 Proc. Cu_2O mehr als in der reinen Verbindung enthalten ist. Der Grund hiervon liegt nach dem Verf. darin, dass es äusserst schwierig ist, vollständig reine Rothkupfererzkrystalle zu erhalten, indem dieselben entweder etwas feines metallisches Kupfer einschliessen oder auf derbem Rothkupfererz aufsitzen, das von metallischem Kupfer durchzogen ist, welches alsdann leicht mit in die Probe übergeführt wird.

Bestimmung des Kupferoxydul-Gehaltes im Gaarkupfer von Nischne Tagilsk (uralsches Rosettenkupfer). Von dem feingefeilten Kupfer wurden 0,5 Grm. mit Wasser augefeuchtet, mit 2,6 Grm. Silbersulfat vermengt und etwa 15 CC. Schwefelsäure von 17° B. hinzugefügt. Nach Verlauf von acht Stunden, während welcher Zeit die Mischung an einem warmen Orte stand und mehrfach umgerührt wurde, war die Zersetzung beendigt. Das abgeschiedene Silber wog nach dem Auswaschen etc. 1,673 Grm., entsprechend 0,4913 Grm. Kupfer. Der Gesammt-Kupfergehalt betrug nach der auf gewöhnlichem analytischem Wege ausgeführten Bestimmung 98,75 Proc. Die Controlprobe durch Titrirung mit Cyankalium in ammoniakalischer Lösung ergab 98,56 Proc. Es sind demnach in 0,5 Grm. $\frac{98,75 \cdot 0,5}{100} = 0,49375$ Grm. Kupfer enthalten gewesen und 0,49375 — 0,49130 = 0,00245 Grm. in Form von Oxydul. Der Procentgehalt des letzteren berechnet sich jetzt = 1,102. Bei einem zweiten Versuche erhielt der Verf. 1,50 Proc. Cu_2O.

Bei zwei Analysen, welche mit sog. hochgaarem Kupfer von dem kleinen Gaarheerde der Gumeschewski'schen Hütte am Ural ausgeführt wurden, fand Verf. bei Anwendung von 1 Grm. des Kupfers 3,23 und 3,10 Proc. Cu_2O.

Der Verf. bemerkt: „Obgleich noch eine Reihenfolge verschiedener Analysen nach dieser Methode ausgeführt wurde, so konnte dennoch keine grössere Genauigkeit derselben erzielt werden; diess hat jedoch unseres Erachtens seinen Grund nicht etwa in der Unvollständigkeit

des analytischen Verfahrens, sondern vielmehr in der ungleichen Vertheilung des in dem Kupfer vorhandenen Kupferoxyduls. Es versteht sich wohl von selbst, dass, wenn unreine Kupfersorten, beziehungsweise solche, welche in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Stoffe besitzen (wodurch gleichzeitig aber auch ein hoher Kupferoxydulgehalt ausgeschlossen ist), in dieser Weise untersucht werden sollen, man das erhaltene metallische Silber nach gehörigem Auswaschen zuvor in etwas verdünnter Salpetersäure wieder lösen, mit Salzsäure fällen nnd aus dem erhaltenen Chlorsilber erst die entsprechende Menge Silber und den diesem zukommenden Kupfergehalt berechnen muss. — Eine qualitative Untersuchung der hier analysirten hochgaaren Kupfersorten zeigte, — wie a priori zu schliessen war, — dass ausser einem kaum nennenswerthen Kohlenstoffgehalt keine in verdünnter Schwefelsäure unlöslichen Körper vorhanden waren."

Der Verf. hat noch mehrere wohl übereinstimmende Analysen mit verschiedenen Kupferoxydul-Präparaten angestellt, welche auf künstlichem, theils trockenem, theils nassem Wege nach bekannten oder von ihm aufgefundenen Methoden dargestellt waren und deren Bereitungsweisen er durch eine Reihe von Formeln versinnlicht.

Es ist zu bedauern, dass der Verf. hierzu keine analytischen Belege gegeben hat. Aus seinen oben angeführten Versuchen lässt sich nicht ersehen in wiefern die Resultate dieser Methode mit denen anderer übereinstimmen. Da er gelegentlich selbst bemerkt, dass ein kleiner Fehler in der Analyse oder Wägung bei Berechnung auf den Procentgehalt des Kupfers sich vervierfachen, bei Ausrechnung aber des entsprechenden Kupferoxydul-Gehaltes nochmals verdoppeln kann, — so ist seine Methode immerhin mit grosser Vorsicht auszuführen.

Zur Bestimmung des Aetznatrons in der calcinirten Soda empfiehlt K. Frisch *) in einer Probe der betreffenden Soda, ohne sie vorher zu glühen, den Gehalt an Kohlensäure unter den nöthigen Cautelen zu bestimmen, einen anderen Theil zu glühen, zu wägen und dann ebenfalls den Gehalt der Kohlensäure darin zu ermitteln. Man wird finden, dass der Gehalt an Kohlensäure bei der zweiten Bestimmung stets und oft beträchtlich höher ausfällt, als diess bei der ersten der Fall war. Die Differenz zwischen den Wägungen vor und nach dem Glühen und zwischen der zuerst und zuletzt gefundenen Kohlensäure wird den Gehalt an Wasser angeben, während die mit der ungeglühten Soda vorgenommene Kohlensäurebestimmung den wirklichen

*) Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 100, pag. 254.

Gehalt an kohlensaurem Natron bestimmen lässt. Die gesammte Menge des Alkalis wird ausserdem noch durch Titrirung oder durch Glühen der mit kohlensaurer Ammoniaklösung hinreichend befeuchteten Soda und Bestimmen der Kohlensäure ermittelt. Das vorhandene Aetznatron lässt sich dann leicht berechnen.

Colorimetrie. Zu colorimetrischen Prüfungen, insbesondere zur colorimetrischen Kupferbestimmung hat Gustav Bischof jun. *) ein Verfahren beschrieben, mittelst dessen Hülfe man bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln und einiger Uebung äusserst genaue Resultate erhalten soll. Das Kupfer wird nach üblicher Weise in Form einer ammoniakalischen Lösung verwendet und gebraucht man zur Vergleichung eine Normallösung, welche auf je 2 Kubikcentimeter Flüssigkeit 1 Milligramm Kupfer enthält. Dieselbe wird in einen im Innern 22 Millimeter weiten Reagenscylinder von weissem Glase eingefüllt, derselbe dann zur feinen Spitze ausgezogen und zugeschmolzen. Einige oben offene Proberöhrchen von derselben Weite wie die vorstehende dienen zur Aufnahme der zu prüfenden ammoniakalischen Kupferlösungen. Die Untersuchung geschieht nun in einem Apparate, welcher folgende Einrichtung besitzt **).

Ein viereckiger Holzkasten, dessen Länge im Inneren 260 Millimeter und dessen Höhe und Breite 150 Millimeter beträgt, hat in der Mitte der einen schmalen Seite eine kleine Oeffnung a (Fig. 18) a. f. S. ***) mit einem trichterförmig erweiterten Ansatze b, an welchem sich das Auge gut anlegen kann. Gegen die Mitte hin ist eine Scheidewand c angebracht, in Fig. 19 in der Vorderansicht dargestellt, bestehend aus einem hölzernen Rahmen, auf welchen ein mit 2 Millimeter breiten und 10 Millimeter langen Spalten ee versehenes Zinkblech dd genagelt ist. ff ist ein Holzklötzchen mit zwei Vertiefungen gg zur Aufnahme der Proberöhren bestimmt. Die Spalten ee sind so angebracht, dass zwei von a durch den Mittelpunkt derselben gezogene gerade Linien in ihrer Verlängerung durch den Mittelpunkt dieser Proberöhren gehen. Bei h ist der Kasten mittelst eines mit feiner Pausleinwand überzogenen Holzrahmens verschlossen. Soweit der Gesichtskreis reicht, wenn man durch b und gg hindurchsieht, ist ausserdem ein Papierstreifen hori-

*) Dingler's polyt. Journ. Bd. 184, pag. 433.

**) Der Apparat kann aus der Fabrik von Hrn. Dr. Marquart in Bonn im Preise von circa 3 Thlr. bezogen werden.

***) Die Figur zeigt den Kasten, nach Abnahme des Deckels von oben gesehen.

zontal in dem Rahmen befestigt. Der dunkle Raum, durch welchen man in einen zweiten sieht, in dem sich ein immer gleichbleibendes zerstreutes Licht befindet, der beschränkte Gesichtskreis, sowie der den Hintergrund bildende Papierstreifen, der die Färbung der ammoniakalischen Lösung gleichsam etwas verkörpert erscheinen lässt, bieten die günstigsten Bedingungen, um die Beobachtungen mit grosser Schärfe auszuführen.

Fig. 18.

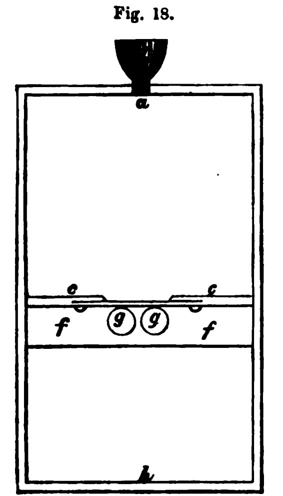
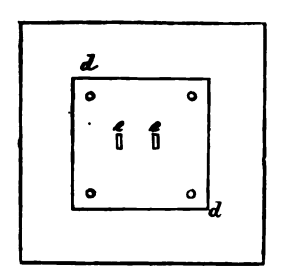


Fig. 19.



Nachdem die zu bestimmenden ammoniakalischen Kupferlösungen annähernd durch Verdünnung der Probelösung gleich gebracht worden sind*), werden die beiden Proberöhrchen durch die zwei Oeffnungen im Deckel des Kastens, in den gegen ein Fenster gerichteten Apparat gestellt. Nach wenigen Augenblicken erhält man dann, wenn das Auge fest an b angelegt wird, ein sehr bestimmtes Bild von dem Farbenunterschiede in beiden Proberöhren. Ist die zu bestimmende Lösung noch deutlich stärker gefärbt, so setzt man die Verdünnung fort. Wenn endlich die Farbenunterschiede sehr gering werden, macht man beide Proberöhren durch aufgesetzte Gummikappen unkenntlich und verwechselt sie in der Hand, so dass man also nicht mehr weiss, welche die zu bestimmende und welche die Normalflüssigkeit enthält. Kann man auch dann keinen Unterschied mehr wahrnehmen, so hat man nur noch die Flüssigkeit zu messen, von welcher also jede 2 CC. 1 Mgrm. Kupfer entsprechen. Bemerkt mag noch werden, dass die Normallösung und die zu untersuchende in ihrem Farbenton genau übereinstimmen

*) Da sowohl ein zu grosser als ein zu geringer Zusatz von Ammoniak die Genauigkeit der Kupferbestimmung beeinträchtigt, sollen die Lösungen im Anfange mit concentrirtem Ammoniak neutralisirt oder schwach alkalisch gemacht, und dann mit etwa 10 Proc. Ammoniak enthaltendem destillirtem Wasser verdünnt werden; später gewöhnt man sich leicht, den richtigen Zusatz von Ammoniak schon durch den Geruch zu entscheiden.

müssen. Für den Fall, dass man mit der Verdünnung der zu bestimmenden Lösung zu weit geht, ist es zweckmässig, sich eine Lösung von reinem Kupfervitriol zu bereiten, und den Gehalt an Kupfer in einem Tropfen derselben in der Weise zu bestimmen, dass man aus einer für diesen Zweck immer beizubehaltenden Pipette einige Tropfen ausfliessen lässt und analysirt. Durch Zutröpfeln von diesem Kupfervitriol und demnächstiges Abziehen desselben von dem ganzen gefundenen Kupfergehalte kann man dann gleichsam zurücktitriren bis eine Uebereinstimmung mit der Normalflüssigkeit erzielt ist.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes in Dünger etc. verwendet C. Mène*) eine Thonretorte, deren Hals er mit einem Sicherheitsapparate aus Glas versieht. Das Ende dieses Apparates taucht in verdünnte Chlorwasserstoffsäure, welche zur Bindung des bei der Erhitzung auftretenden Ammoniaks vorgeschlagen wird. Die Retorte wird mit Stückchen Aetzkali gefüllt und dazwischen die zu prüfenden mit starker Natronlauge getränkten und zu Kugeln geballten Substanzen gebracht. Letztere wendet man in der Menge von 25 bis 30 Grm. an. Der Gang des Apparates ist im vorstehenden Falle ein sehr regelmässiger. Die Unfälle, durch welche die Stickstoffbestimmungen bei Anwendung von Glasröhren oft störend unterbrochen werden, finden bei dieser Vorrichtung nach Mène nicht statt. Man vermag die Temperatur bis zu beginnender Kirschrothgluth zu steigern und hat dabei nicht zu befürchten, dass etwa in Folge der Einwirkung des Aetzkalis die Retorte reisst. Aus den vom Verf. angestellten Versuchen erhellt, dass die organischen Substanzen vollständig zerstört werden und aller Stickstoff als Ammoniak fortgeführt wird. In wieweit der Stickstoffgehalt verschiedener organischer Substanzen, nach des Verf. Methode untersucht, von den Bestimmungen anderer Chemiker differirt, zeigt folgende Zusammenstellung:

Albumin, coagulirtes Eiweiss	16,20	Stickstoff.	Nach	Thénard	15,50
„ menschliches Serum	16,05	„	„	Dumas	15,82
„ Serum vom Hammel	16,20	„	„	„	15,90
Caseïn der Kuhmilch	15,85	„	„	„	15,76
„ „ Ziegenmilch	15,82	„	„	„	15,78
Horn vom Pferdehufe	17,03	„	„	Fremy	16,80
Gewöhnliches Haar	18,08	„	„	Mulder	17,93
Haar der Pferdemähne	18,01	„	„	„	17,93.

*) Compt. rend. T. 64, pag 42.

Die Bestimmung des gebildeten Salmiaks soll nach Mène hierbei immer nach der Fällungsmethode mit Platinchlorid geschehen, da die Anwendung einer titrirten Säure zur Absorption des Ammoniaks und der Zurücktitrirung mit Alkali wegen der beim Glühen entstehenden brenzlichen Produkte unzulässig erscheint. (Mit Hülfe von Reagenspapier wird die Titrirung jedoch immerhin anwendbar sein. Bn.)

Saccharometrie. Bei einer vergleichenden Prüfung von 33 verschiedenen Zuckersorten des Handels mittelst des optischen Saccharometers und der Untersuchung mittelst (nach Fehling bereiteter) alkalischer Kupferlösung hat J. L. Kleinschmidt*) beispielsweise folgende Resultate erhalten:

Ursprungsort und Bezeichnung.	Nach der Titrirmethode		Nach der optischen Prüfung.
	Rohrzucker.	Fruchtzucker.	Rohrzucker.
Havanna B. gedeckter Zucker. Kisten.	95,57	0,60	95,25
Mantanzas B. M. Musc. Fässer	93,03	0,47	92,70
Havanna J. M. Musc. dto.	91,01	3,20	91,00
Puerto Rico. Fässer	86,07	3,05	88,00
Havanna Musc. Fässer	86,36	4,30	86,25
Havanna B. Kisten	92,25	4,40	91,50
Puerto Rico Mollassis	47,88	18,20	45,75
Havanna Muscovado	48,35	13,70	48,50
New York gemischt mit Stärkezucker.	37,54	23,52	47,50
Sorghum-Molassis **)	24,50	20, 0	
Havanna, geschleudert, Kisten	95,24	2,00	95,00

Die optischen Bestimmungen sind mit einem Soleil'schen Polarisationsapparate angestellt worden. Es ist stets das Mittel aus wenigstens sechs Beobachtungen genommen.

*) Dingl. polyt. Journ. Bd. 181, p. 306—311.

**) Diess ist nach Kl. der rohe in offenen Pfannen eingedickte Saft, wie er jetzt in grosser Menge im südlichen Illinois und Missouri von den Farmern erzeugt wird. Der untersuchte ist eine geringe Sorte.

Bei der Prüfung verchiedener Zwischenprodukte der Zuckerraffination erhielt Kleinschmidt folgende Ergebnisse:

Bezeichnung.	Nach der Titrirmethode.		Nach der optischen Prüfung.
	Rohrzucker.	Fruchtzucker.	Rohrzucker.
Lösung (liquor) nach der ersten Sackfiltration.	40,19	1,70	38,8
Lösung (liquor) nach der zweiten Sackfiltration. Es ist zweiter Syrup (seconds) zugesetzt.	40,85	2,45	38,0
Lösung (liquor) nach der Filtration durch Beinschwarz.	37,72	2,45	37,0
Füllmasse.	77,85	5,00	77,0
Grüner Syrup (greens).	58,14	8,90	57,8
Golden Syrup (golden syrup) setzt nach einem Monat Zucker ab.	50,45	15,86	51,5
Bastardlösung (liquor) nach der Sackfiltration.	35,05	4,34	35,0
Bastardlösung (liquor) nach der Filtration durch Beinschwarz.	39,68	4,34	37,0

Der Verf. fand die chemische Methode übereinstimmendere Resultate gebend, als die optische, die namentlich bei Stärkezucker enthaltenden Melassen und Sorghum höhere Rohrzuckergehalte anzeigt, als die Titrirmethode. Wenn invertirt werden muss, und diess ist ja bei den meisten Zuckern der Fall, ist die Titrirmethode rascher zum Ziele führend als die optische, bei welcher es stets schwierig ist, den invertirten Zucker genau zu bestimmen.

Für die Untersuchung von Syrupen, dicken Zuckerflüssigkeiten überhaupt, vereinigt E. Anders*) die Bestimmung des spec. Gew. mit den nothwendigen Wägungen und bedient sich dabei folgenden Apparates:

Ein Kölbchen von 100 CC. Inhalt, welches im langen, engen Halse von 100 bis 98 CC. abwärts in 1/10 CC. genau calibrirt ist, sich oben trichterförmig erweitert, um die zu untersuchende Substanz leicht einfüllen zu können, und mit einem Glasstopfen verschliessbar st, wird erst ganz trocken für sich gewogen, dann mit der zu unter-

*) Zeitschr. d. Ver. deut. Ingenieure, Bd. 10, p. 321; Dingl. polyt. Journ. Bd. 182, p. 331.

suchenden Substanz (circa 10 Grm.), darauf mit Wasser bis ungefähr zu 100 CC. Marke angefüllt und wieder gewogen. Nach erfolgter Auflösung wird das Volumen bei 17,5° abgelesen und mit der erhaltenen Zahl in die, welche das Gewicht von Substanz + Wasser angibt, dividirt.

Man habe z. B. ein IV. Product (Rübensyrup) zu untersuchen:

Das leere Kölbchen wiegt allein	30,213	Grm.
Dasselbe mit der Substanz	50,862	„
Dasselbe + Substanz + Wasser	136,345	„

Nach dem Mischen und Lösen sei das Volumen bei 17,5° C. = 99,08 CC.; folglich ist nach der Proportion:

99,08 : 106,132 (= 136,345 — 30,213) = 1 : x,

das spec. Gew. = 1,0715.

Die Lösung, welche 19,456 Proc. Syrup enthält, drehe 42,46°. 100° Drehung würden andeuten, dass 26,048 Grm. Zucker in 100 CC. gelöst seien, daher 100 : 26,048 = 42,48 : x (= 11,06), d. h. 100 CC. der Lösung enthalten 11,06 Grm. Zucker oder durch das spec. Gew. dividirt 10,32 Grm. Zucker in 100 Grm. der Lösung oder 53,05 Gew. Proc. Zucker im Syrup.

Nach der Tabelle von Ventzke würde einer Drehung von 42,46° ein Gehalt von 10,61 Proc. resp. 54,53 im Syrup entsprechen.

Eine Trocknung bei 100° C. in einem trocknen Strome von Kohlensäure ergab 16,43 Proc. Wasser; die wirkliche Zusammensetzung ist dann:

	Benutzt man Ventzke's Tabelle so ergibt sich:
53,05 Zucker	54,58 Zucker
30,52 Nichtzucker	29,04 Nichtzucker
16,43 Wasser	16,43 Wasser
100,00.	100,05.

und ein Zuckerquotient von 65,25 *). Eine directe Bestimmung des Zuckerquotienten nach Ventzke's Methode ergab 59,59 und nach der von demselben angegebenen Formel corrigirt 60,87.

Um zu beweisen, dass die Methode von Ventzke dieselbe Fehlerquelle hat, als die Untersuchungen unter der Annahme, dass Saccharometeranzeige = Trockensubstanz, bemerkt der Verf. Folgendes:

Die 19,456 procentige Lösung obigen Syrups hat ein spec. Gew. von 1,0715. Diess ist 17,3° Saccharometeranzeige. Nimmt man

*) Unter dem Zuckerquotienten versteht man bekanntlich das Verhältniss zwischen Zucker und Nichtzucker.

diese als Trockensubstanz an, so hat man nach der Proportion: 17,3 : 10,322 = 100 : x, 59,66 als Zuckerquotienten, welcher mit Ventzke's Zahl 59,59 genügend übereinstimmt.

Eine Fehlerquelle bei der optischen Prüfung der Zuckersäfte kann auch durch die Nichtberücksichtigung von anwesenden Erdsalzen entstehen, indem Bodenbender *) nachgewiesen hat, dass die Grösse der Polarisationsverminderung proportional der Menge des Kalkes sei. Für Alkalien gilt diess nach den Versuchen von E. Sostmann **) nicht, da hierbei die Concentration der Zuckerlösung von Einfluss ist. Die chemischen Verbindungen, welche hierbei zu entstehen scheinen, werden durch Uebersättigen mit Kohlensäure zersetzt und der störende Einfluss aufgehoben. Die zweifach kohlensauren Alkalien vermindern nämlich die Rechtsdrehung des Zuckers nicht. Nach Sostmann's Versuchen haben die Aetz- und kohlensauren Alkalien folgende Wirkung:

	In Lösungen mit 20—25 Proc. Zucker.	In Lösungen mit 10 Proc. Zucker.	In Lösungen mit 5 Proc. Zucker.
	Thln. Zucker.		
1 Thl. Natron hebt den Polarisationseffect von	1,319 — 1,114	0,907	0,450
1 Thl. Kali hebt den Polarisationseffect von	0,915	0,650	0,426
1 Thl. kohlensaures Natron hebt den Polarisationseffect von	0,254	0,093	
1 Thl. kohlensaures Kali hebt den Polarisationseffect von	0,185	0,143	
1 Atom Natron hebt den Polarisationseffect von	41	28	14
1 Atom Kali hebt den Polarisationseffect von	43	30	20
1 Atom kohlensaures Natron hebt den Polarisationseffect von	14	5	
1 Atom kohlensaures Kali hebt den Polarisationseffect von	13	10	

*) Zeitschr. f. Chem. N. F. Bd. 2, p. 222.

**) Ebendaselbst Bd. 2, p. 480.

Bei der optisch-saccharometrischen Bestimmung des Zuckers im Rübensafte hat man auch das Vorkommen von Asparaginsäure zu beachten *). Dieselbe findet sich nach C. Scheibler **) in den mit Kalk geschiedenen Säften, resp. in der Melasse. Die Invertirungsmethode muss, namentlich bei der Polarisation der Melassen, bei Gegenwart der Asparaginsäure unbrauchbare Resultate liefern. Alkalische Lösungen des Asparagins und der Asparaginsäure polarisiren links, saure Lösungen rechts.

Den Fehler der optischen Untersuchungsmethoden für Zucker hat auch C. Scheibler ***) zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Clerget gab früher an †), dass eine Lösung von 16,471 Grm. trockenen Candiszuckers in Wasser zu 100 CC. gelöst in einer Flüssigkeitssäule von 200 Mm. gemessen, in demselben Grade den polarisirten Lichtstrahl ablenken solle, wie eine Quarzplatte von 1 Mm. Dicke. Diese Angaben sind nach dem Verf. nicht richtig. Bei den Soleil-Dubocq'schen Apparaten gibt man neuerdings die Zahl 16,35 an und 16,315 für den Apparat von Wild. Da dieser alle Wägungen auf den luftleeren Raum bezogen hat, so sind seine Zahlen in der Praxis direct nicht brauchbar. Die Zahl 16,35 scheint die der Wahrheit am nächsten kommende zu sein, doch werden genauere Bestimmungen von dem Verf. noch vorgenommen werden.

Zur Herstellung solcher Normal-Zuckerlösungen soll man bekanntlich nach Soleil die abgewogene Menge Zucker zu 100 CC. Flüssigkeit lösen, während nach Ventzke eine Zuckerlösung von 1,1 spec. Gewicht bei 17,5° C. erfordert wird. Die Ventzke'sche Methode ††) gibt aber nach den Auseinandersetzungen des Verfassers nur dann richtige Zahlen, wenn der in einem Safte enthaltene Nichtzucker in Summe dasselbe specifische Gewicht besitzt, wie der Zucker. Das Verfahren zeigt jedoch einen zu hohen oder zu niedrigen Zuckergehalt,

---

*) Das Vorkommen von Asparagin in den Rüben ist von Rossignon zuerst nachgewiesen und von Dubrunfaut der Einfluss seiner Anwesenheit auf die optische Bestimmung in Betracht gezogen worden; siehe Dingler's polyt. Journ. Bd. 121, p. 305.

**) Dingl. polyt. Journ. Bd. 181, p. 415.

***) Zeitschr. d. Vereins für Rübenz. Industrie im Zollv. 1867, pag. 210 durch Zeitschr. f. Chem. N. F. Bd. 3, pag. 617.

†) Dingl. polyt. Journ. Bd. 104, pag. 344.

††) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 25, pag. 65; Bd. 28, pag. 101.

wenn der Nichtzucker specifisch leichter oder schwerer ist als der Zucker *).

Fehlerquellen, welche schwer zu erkennen und zu beseitigen sind, liegen auch in einer mangelhaften Construction der Polarisationsapparate. Um sich davon zu überzeugen, dass die aneinander verschiebbaren Keilplatten, welche die eigentliche Drehungsgrösse der Zuckerlösung messen, wirkliche Ebenen sind, bedient sich der Verf. eines eigenen Verfahrens. Hiernach verschafft man sich vollkommen planparallele Quarzplatten, misst deren Dicke und vergleicht dann ihre Drehung mit den Scalentheilen. Die Dicke dieser Platten misst man auf $^1/_{1000}$ Mm. Da nun eine Quarzplatte von $^1/_{100}$ Mm. Dicke um 0,1 Scalentheile dreht, so ist man im Stande den Apparat genau zu prüfen und sich eine Correctionstabelle aufzustellen, sofern die Quarzplatten nicht vollkommen eben sich erweisen sollten. — Die Länge der Beobachtungsröhren findet man nicht immer genau justirt. Der Verf. hat sich daher Metallstäbe von 100 und 200 Mm. Länge construirt mit Endflächen, die senkrecht zu ihrer Längenaxe stehen. Ein solcher Maassstab muss sich in die Röhren zwischen die Deckplatten einschrauben lassen ohne diese zu belästigen und ohne beim Schütteln der Röhre sich zu bewegen. — Weitere Fehler bei Anwendung der älteren Polarisationsapparate entstehen endlich auch noch durch subjective Erscheinungen. Das Einstellen der Quarzplatten auf gleichen Farbenton ermüdet mit der Zeit das Auge, ein Umstand, der nach den früheren Erörterungen des Verfassers viel weniger bei dem Wild'schen Apparate zu Tage tritt, da man bei diesem auf das Verschwinden der Interferenzfransen einstellt. (Siehe auch S. 486.) Um jedoch das Auge wieder empfindlich für die gewöhnlich gewählte roth violette Uebergangsfarbe zu machen, ist es nach dem Verf. empfehlenswerth kurze Zeit auf ein grell gelb gefärbtes Papier zu sehen, indem die Wirkung der rothvioletten Strahlen hierbei durch die gelben wieder compensirt wird.

Behufs der Bestimmung sehr geringer Zuckermengen hat C. Stammer **) eine Aenderung am Polarisationsapparate anbringen lassen,

*) Bei allgemeiner Annahme des Soleil'schen Verfahrens hält der Verf. eine grössere Uebereinstimmung der Angaben für möglich; besondere Aufmerksamkeit muss man aber auch dann noch auf die genaue Justirung der 100 CC. Kölbchen verwenden, die den Apparaten von Soleil beigegeben werden.

**) Dingl. polyt. Journ. Bd. 182, p. 160.

welche eine genauere Einstellung und Ablesung gestattet. Der Verf. hat einen solchen abgeänderten Apparat, welcher von J. G. Greiner jun. in Berlin (Friedrichsstrasse 23) gefertigt wurde, schon seit längerer Zeit im regelmässigen Gebrauche und hat sich derselbe ihm in jeder Weise auf's Beste bewährt. Der Apparat ist so eingerichtet worden, dass man Polarisationsröhren von 400 und 600 Mm. anwenden kann, also eine erheblich lange Flüssigkeitsschichte zu prüfen vermag. Zu dem Ende sind die beiden durch die Polarisationsröhre getrennten Hälften des Instrumentes von ihrem Stande auf der Messingschiene abnehmbar gemacht worden. Dazu dienen bei jeder zwei kurze starke Stahlstifte mit entsprechenden Löchern in der Schiene und eine sehr genau gearbeitete, leicht ein- und auszunehmende Befestigungsschraube. Für jedes der beiden 400- und 600 Millimeterrohre ist dann eine besondere lange Messingschiene vorhanden, welche auf das Stativ des Instrumentes passt, und auf welche die beiden Hälften desselben mittelst der oben bezeichneten Stücke und nachdem sie von der gewöhnlichen Schiene abgenommen, aufgesetzt werden können. Nun wird die passende Röhre, wie üblich, zwischen dem vorderen Theil und der am hinteren Theil befindlichen Feder eingesetzt und so eine Flüssigkeit von doppelter oder dreifacher Länge der Polarisation unterworfen, mithin eine um so höhere Genauigkeit erzielt, je weiter die Einstellung nun vom Nullpunkte sich entfernt.

Die Röhren sind aus Messing mit dem gewöhnlichen Glasverschluss. Jedesmal gut gereinigt und ausgetrocknet, haben sie sich ganz gut bewährt, wie denn das Ganze, trotz sehr fleissigen Gebrauches, die Vorzüglichkeit der Ausführung durch unveränderte Festigkeit und Richtigkeit der Aufstellung bei allen Wünschen entsprechender Handlichkeit sich bewährt hat.

Die Schiene für die 400 Mm.-Röhre kann man entbehren, wenn man diese Röhre mit einem offenen oder falschen Ansatz versieht, so dass sie, ähnlich wie jetzt die 100 Mm.-Röhre, auch mit der längeren Schiene gebraucht werden kann.

Flüssigkeiten, welche kaum nachweisbare Spuren Zucker enthalten, kann man nach dem Verf. durch Combination des Eindampfens und des Polarisirens in der längsten Röhre mit der grössten Sicherheit und Genauigkeit bestimmen; doch dürfte meist, selbst bei sehr zuckerarmen Lösungen, die verlängerte Röhre vollkommen ausreichen. Nimmt man an, dass Einstellungen von 1 Grad mit Schärfe und Genauigkeit möglich sind, so entsprechen diese bei der 600 Mm.-Röhre einem Gehalte von 0,08 Proc., es ist aber bei einiger Uebung noch sehr gut 0,5

Grad oder 0,04 Proc. abzulesen, ja, wenn es auf genaueste Zahlenbestimmung nicht ankommt, auch noch ein geringerer Gehalt.

Die Bestimmung des Zuckergehaltes der Presslinge führt man nach dem Verf. am besten und bequemsten so aus, dass man einen Theil derselben in zerzaustem Zustande mit 2 Thln. siedendem Wasser macerirt, einige Zeit stehen lässt, dann mit einer höchst kräftigen Presse auspresst und den erhaltenen Saft polarisirt. Die Ablesung wird nach des Verf. Verfahren direct angenommen. In Betreff der Controle für die richtige und sorgfältige Ausführung der Absüssung der Filter in den Zuckerfabriken, wie sie nach des Verf. Methode sich jetzt sicherer ausführen lässt, verweisen wir auf den Originalbericht.

Dubrunfaut*) befolgt in Frankreich schon seit längerer Zeit eine Methode zur Werthbestimmung der Zucker, welche zwar nicht ohne ihre Mängel ist, den Fabrikanten jedoch gute Dienste leistet. Die Pariser Raffineure richten sich ausschliesslich nach derselben, um den Werth der zu kaufenden Zucker kennen zu lernen, und es kommt zur Zeit keine Waare in die Fabriken, welche nicht nach dieser Methode untersucht worden wäre.

Man kann diese Methode, welche vom Verf. schon 1851 beschrieben wurde **), die „melassimetrische" nennen, da sie direct die Menge Melasse gibt, welche eine Zuckersubstanz bei der gewöhnlichen Fabrikarbeit liefern kann; den wirklichen Zuckergehalt dagegen erfährt man nach dieser Methode nur in zweiter Linie.

Sie beruht auf der Eigenschaft der Melassen von gleicher Herkunft, beim Einäschern Producte von nahezu gleichem alkalimetrischem Gehalt zu liefern. So geben z. B. die Melassen von der inländischen Rohrzuckerfabrikation Aschen oder Kohlen, welche auf 100 Grm. eingeäschter Melasse im Mittel 7 Grm. Schwefelsäure-Hydrat neutralisiren. Die Aschen von 100 Grm. Melasse aus Rübenzucker-Raffinerien sättigen im Mittel 6 Grm., die von Colonial-Zuckerraffinerieen 1 Grm. Schwefelsäure-Hydrat. Man kann hiernach durch Einäscherung eines bestimmten Gewichtes Rohzucker und durch Titriren des Alkalis der Asche den melassimetrischen Gehalt dieses Zuckers finden, auch lässt sich diese Methode auf alle Arten Rüben- oder Colonialsyrupe, Säfte etc. ausdehnen. Ein vorläufiger entsprechender Versuch mit der gewöhnlichen Melasse der betreffenden Fabrik liefert sowohl den Zuckergehalt der Melasse, wie auch den alkalimetrischen Titer ihrer Asche,

*) Aus der Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzucker-Industrie im Zollverein 1867, pag. 340 durch Dingler's polyt. Journ. Bd. 185, pag. 231.

**) Compt. rend T. 32, pag. 249; Dingl. polyt. Journ. Bd. 121, p. 299.

und dient als Anhaltspunkt für die Berechnung des in der Melasse zurückgehaltenen Zuckers. Wenn z. B. die Raffinerie-Melasse auf 100 Grm. 6 Grm. Schwefelsäure neutralisirt und dabei 50 Grm. Zucker enthält, so wird jeder Zucker, dessen Asche 1 Grm. Säure neutralisirt, $^{50}/_{6}$ Grm. als Melasse unkrystallisirbar bleibenden Zucker enthalten. Dasselbe gilt für ebenso untersuchte Syrupe, Rübensäfte etc.

In den Raffinerieen ist jetzt folgendes Verfahren üblich. Man verbrennt in einer tarirten Platinschale eine abgewogene Menge des Zuckers, welchem vorher ein bestimmtes Quantum Schwefelsäure zugesetzt wurde und wägt dann genau die erhaltene Asche. Ein ähnlicher mit Melasse ausgeführter Versuch ergibt das Gewicht an Schwefelsäure-Asche für eine bestimmte Menge derselben und da man mittelst des Soleil'schen Saccharometers den Zuckergehalt des Zuckers und der Melasse erfährt, so kann man die Auslieferung der Melasse wie die an Zucker leicht berechnen.

Die Melassen der Rohzucker-Fabriken enthalten bei normaler Dichtigkeit etwa 50 Proc. krystallisirbaren Zucker und geben mit Schwefelsäure 12—13 Proc. Asche. Die Melassen der Rübenzucker-Raffinerieen liefern 11—12 Proc. Asche, wenn sie bis auf einen Zuckergehalt von 40—50 Proc. ausgearbeitet sind. Hiernach wird ein Raffineur für einen Zucker, welcher 3 Proc. Schwefelsäure-Asche gab, die Auslieferung an Melasse zu 25 Proc. mit 12 bis 12,5 Proc. Zucker berechnen und wenn der Zucker 93 Proc. krystallisirbaren Zucker enthielt, auf eine Ausbeute beim Raffiniren von nicht über 80,5—81 schliessen.

Bei der Untersuchung der Zuckerrüben ist es von Wichtigkeit nicht allein den Zuckergehalt, sondern auch das Verhältniss an reinem Zucker zu bestimmen, welcher sich bei der Fabrikation der Theorie nach daraus gewinnen lässt. Hierzu benutzt man nach Dubrunfaut die directe Bestimmung des Zuckers durch Polarisation, äschert den Saft ein und wiegt die Asche, oder untersucht dieselbe alkalimetrisch. Eine Rübe, welche z. B. 10 Proc. Zucker enthält, wird je nach den ermittelten Zahlen für ihren Salzgehalt 5,5—8,5 Proc. Zucker gewinnen lassen, denn bei zahlreichen Untersuchungen reifer Rüben fand der Verf., dass der gewinnbare Zucker zwischen 55 und 85 Proc. des Gesammtzuckers schwankt. Die Rübe würde dabei 9 bis 3 Procent Melasse liefern. Da die mittlere Auslieferung der Fabriken 2 Theile Zucker auf 1 Thl. Melasse beträgt, so kann man annehmen, dass die Mittelzahl für den gewinnbaren Zucker im Verhältniss zum vorhandenen durch 0,66 dargestellt wird. Der Verf. macht schliesslich noch auf den Nutzen aufmerksam, welcher aus der Anwendung der melassimetri-

schen Methode ausser für den Fabrikanten auch für den Landwirth entspringt.

Zur Bestimmung der Stärke als Traubenzucker. Nach den Untersuchungen von Musculus*) soll die Bildung des Traubenzuckers aus Stärkemehl bekanntlich auf die Art stattfinden, dass sich letzteres unter Wasseraufnahme direct in Traubenzucker und Dextrin spaltet, während man früher annahm, dass die Stärke sich zunächst in das isomere Dextrin umwandle und dass letzteres dann unter Wasseraufnahme in Traubenzucker übergehe. Um hierüber in Klarheit zu gelangen, stellte Otto Philipp**) folgende Versuche an.

Es wurde Stärke, deren Wassergehalt bestimmt war, mit Schwefelsäure so lange gekocht, bis keine Stärke mittelst Jodlösung nachgewiesen werden konnte, und darauf mit Hülfe von s. g. Fehling'scher Kupferlösung der Zuckergehalt bestimmt. Man kochte nun so lange, bis durch Alkohol kein Dextrin mehr nachweisbar war und titrirte wieder. Die Operation nahm der Verf. in der Weise vor, dass er die mit Wasser angerührte Stärke in die fortwährend kochende Mischung von Wasser und Schwefelsäure eintrug. Die Neutralisation der Säure geschah durch kohlensauren Baryt.

40 Grm. Stärke bei 120° erhitzt lieferten 7,0 Grm. Wasser.

5,034 Grm. Stärke lieferten 0,0139 Grm. weisse Asche.

Die übrigen Ergebnisse der Analyse sind in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt.

No.	Angewandte Stärke.	Angewandte englische Schwefelsäure.	Schwefelsäure in Procenten auf wasserhaltige Stärke.	Zeit des Kochens bis Stärke verschwunden. (Jodreaction = 0.)	Zeit des Kochens bis Dextrin verschwunden. (Alkoholreaction = 0).	Gehalt an wasserfreiem Zucker.	Zucker in Procenten auf wasserhaltige Stärke.
1.	40 Grm.	1,2 Grm.	3 Proc.	2^h 45^m	— —	20,08 Grm.	52 Proc.
2.	„	„ »	„ »	— —	7^h 30^m	26,70 »	66,7 »
3	„	2,4 »	6 »	1^h 15^m St. noch vorh.	— —	15,70 »	36,7 »
4.	„	„ »	„ »	— —	3^h 0^m	30,87 »	77,2 »
5.	„	4 »	10 »	1^h 10^m	— —	29,2 »	73,0 »
6.	„	„ »	„ »	— —	2^h 35^m	30,9 »	77,2 »
7.	„	4 »	10 »	St. noch vorh.	— —	25,6 »	64,0 »
8.	„	„ »	„ »	— —	2^h 40^m	31,5 »	78,75 »

*) Chem. Centralbl. 1860, p. 602.

**) Zeitschr. f. Chem. N. F., Bd. 3, p. 400.

Bei genauerer Betrachtung dieser Versuche erkennt man, dass es rathsamer ist, sofern man nicht lieber für verschiedenen Gehalt an Schwefelsäure verschiedene Erklärungsformeln annehmen will, die einfachere Ansicht über die Bildung des Traubenzuckers: „isomere Umwandlung in Dextrin unter Aufnahme von Wasser zu Traubenzucker,“ festzustellen; zumal in neuerer Zeit die directe Ueberführung von Dextrin in Traubenzucker durch Kochen mit Schwefelsäure durch Payen bestätigt wurde.

Ich mache darauf aufmerksam, dass des Verf. Versuche auch für die Bestimmung der Stärke in Form von Traubenzucker Beachtung verdienen, indem sie zeigen, dass bei Anwendung von zu wenig Schwefelsäure nicht alle Stärke in Traubenzucker übergeführt wird, somit also bei der Titrirung bedeutende Fehler entstehen können. Aus dem Versuche No. 8 ergibt sich, dass bei Anwendung von 10 Grm. Stärke 1 Grm. englische Schwefelsäure zur Traubenzuckerbildung erforderlich ist. Der Versuch lässt jedoch nicht ersehen, wie es kommt, dass trotz dem Verschwundensein von Dextrin zu wenig Stärke gefunden wird. 40 Grm. wasserhaltige Stärke, entsprechend 32,9892 Grm. wasser- und aschenfreier Stärke, haben, wie die Tabelle sagt, nur 31,5 Grm. wasserfreien Zucker geliefert, während 36,6547 Grm. hätten gefunden werden müssen. Da eine so erhebliche Differenz obwaltet, so ist dieselbe wohl nicht einer mangelhaften Versuchsausführung zuzuschreiben, und verdient daher die Methode der Stärkmehlbestimmung in Form von Traubenzucker durch Fehling'sche Kupferlösung eine eingehende Prüfung. — Bn.

Apparat zur Darstellung sog. Trockensubstanz für agriculturchemische Analysen. Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Cichorie bringt Hugo Schulz*) auch die angewandten analytischen Methoden zur Sprache und empfiehlt dabei folgenden Trockenapparat für Pflanzentheile etc. als vorzüglich. Der aus Kupfer gearbeitete Cylinder ist 2 Fuss hoch und hat 2 Fuss Durchmesser. Er besitzt doppelte Wandungen und vorn zwei übereinanderstehende Thürchen. Die äussere und innere Wandung hat 2 Zoll Distanz. Der untere hohle Raum wird mit circa 20 Pfund Wasser gefüllt, am besten mit destillirtem, um jede Kesselsteinbildung zu verhüten. Mittelst dreier zusammenhängender Bunsen'scher Brenner wird dasselbe zum Kochen gebracht und Luft wie Dampf durch einen Messinghahn und Glasrohr

*) Landwirthschaftl. Versuchsst. Bd. 9, p. 213.

in ein kleines mit Wasser gefülltes Gefäss b (Fig. 20) eingeleitet. Ist das Wasser im lebhaften Kochen, so schliesst man den Hahnen, regulirt die Flammen und lässt zeitweise Dampf ausströmen. Ein Sicherheits- und Rückschlag-Ventil (c) gibt jede Garantie vor Gefahr; ein Wasserstandsrohr (d) unterrichtet von dem Stand der Füllung. An den Thüren befinden sich kleine Schieber (e); an dem oberen Theile des Apparates ein Dunstrohr (f) und eine Fassung für das Thermometer (g), welches nicht, wie es durch ein Versehen in der Zeichnung scheint, innerhalb des Rohres angebracht ist, sondern ausserhalb desselben. Von aussen ist der Apparat mit dickem Filz eingenäht, wodurch eine bedeutende Gasersparung eintritt. — Die zu trocknenden Pflanzentheile werden auf mit Papier belegten Holzgittern in den Schrank geschoben und trocknen binnen 24 Stunden vollständig aus. Während dieser Zeit verzehrt der Apparat 175 Cubikf. Gas und ca. 1 Pfd. Wasser, welches durch das Füllloch wieder durch Nachgiessen von Neuem ersetzt wird.*)

Fig. 20.



Zur Bestimmung des Salpetersäuregehaltes landwirthschaftlicher Culturpflanzen bedienen sich R. Frühling und H. Grouven **) der Methode Schlösing's, dessen Apparat sie etwas vereinfacht haben. Die Bereitung des zur Untersuchung dienenden Extractes vollführten die Verf. auf folgende Art. Die getrockneten und fein geschnittenen Pflanzentheile wurden mit 50 proc. Weingeist in starke Glasflaschen mit Hülfe eines Pistills fest eingestampft und erstere dann so verschlossen, dass jedes Pflanzentheilchen unter dem Niveau des Weingeistes stand. Zur Bestimmung der Salpetersäure dienten durchschnittlich 500 Grm. Trockensubstanz, eine Menge, welche einerseits, wie bei den Cerealien, bis auf 700 Grm. erhöht werden musste, anderer-

*) Nach der Angabe des Hrn. Dr. Hugo Schulz in Magdeburg stellt sich der Preis des Apparates auf 80 Thlr.

**) Landwirthsch. Versuchsst. Bd. 9, p. 9—37 und p. 150—157.

seits wie bei dem Kartoffel- und Rübenkraut bis auf 100 Grm. erniedrigt worden ist.

Durch die Behandlung mit Weingeist werden die in der Pflanze enthaltenen Salze ausgezogen, während die in Alkohol unlöslichen Pectin- und Albumin-Stoffe in der Pflanzenzelle grösstentheils zurückbleiben und somit nicht in den Extract übergehen. Derselbe enthält ausserdem noch Farbstoffe, Chlorophyll und Extractivstoffe, ist trotz alledem aber doch reiner wie ein Wasserextract und zeichnet sich vor diesem schon durch grössere Helligkeit und Klarheit aus. Eine Erhöhung des Alkoholgehaltes in der Extractionsflüssigkeit würde aber ihre Lösungsfähigkeit für die Salze beeinträchtigen und ist daher nicht anwendbar. Ein Zeitraum von 12 Stunden genügte vollkommen, um die Extraction der Salze zu bewirken. Bei einer 24stündigen Extraction von Hafer, der zur Blüthezeit geschnitten war, wurde nicht mehr Salpetersäure gefunden, wie bei der 12stündigen Extraction. Dasselbe Resultat erhielt man mit blühendem Kartoffelkraut.

Der meistens dunkel gefärbte Alkohol wurde darauf abgegossen und die extrahirten Substanzen in Leinwand eingeschlagen dem Drucke einer sehr stark wirkenden Schraubenpresse ausgesetzt. Die Auslaugung wurde nun mit verdünntem Weingeist nochmals wiederholt und ebenso die Auspressung. Der Extract wird kochend abgedampft und die durch Ausscheidung von Eiweisssubstanzen u. s. w. trüb gewordene Flüssigkeit mit Kalkbrei versetzt, bis Kalkmilch keinen Niederschlag mehr gibt und darauf anhaltend gekocht. Der Kalk fällt nun eine Menge färbender Extractivstoffe, er zersetzt die Salze der Citronensäure und Oxalsäure und bringt deren Kalksalze mit in den Niederschlag. Dieser ist, ebenso wie die darüberstehende Flüssigkeit je nach der extrahirten Pflanzenspecies verschieden gefärbt. Man lässt den Niederschlag nun in der Schale absitzen, zieht nach einiger Zeit die darüber stehende klare Flüssigkeit mit dem Heber ab und filtrirt den im Kolben noch befindlichen Schlamm durch Leinwand. Nach hinlänglichem Auswaschen mit heissem Wasser erwärmt man das Filtrat, behandelt mit Kohlensäure und erhält dann nach dem Kochen einen compacten Niederschlag, der sich gut filtriren lässt. Den nun erhaltenen Reinextract bringt man entweder auf ein bestimmtes Volum, um ihn theilweise der Analyse zu unterwerfen, oder man verwendet ihn ungetheilt zur Salpetersäurebestimmung, sofern die betreffenden Substanzen arm an salpetersauren Salzen sind.

Die Bestimmung der Salpetersäure in dem erhaltenen Extracte

geschieht nun im Wesentlichen nach dem schon von Schlösing*) erörterten Verfahren, dessen Bekanntschaft wir bei der Mittheilung des Folgenden voraussetzen müssen.

Die Fläschchen mit ausgezogenem Halse, wie sie Schlösing für seine Methode empfohlen hat, haben die Verf. durch gewöhnliche Kochflaschen mit durchbohrten Gummistopfen und eingesetzter rechtwinkelig gebogener Glasröhre substituirt. An Stelle der Schlösing'schen Vorlage gebraucht man zweckmässig eine in der Nähe des Bodenrandes mit einem Tubulus versehene Glasflasche, auf deren rauh geschliffenem Halse ein Gummirohr aufgestrippt wird, an welchem ein Messinghahn befestigt ist. Das Ausgehende des Hahnes ist durch ein Stückchen Gummischlauch mit einem kurzen Glasröhrchen verbunden. Vermittelst einer auf dem Tubulus befestigten Steigröhre giesst man bei geöffnetem Hahn etwas ausgekochtes Wasser in die Flasche und füllt dieselbe dann bis zum Halse mit Quecksilber an. Das verdrängte Wasser fliesst durch das Glasröhrchen aus. Der Hahn wird nun geschlossen und die Steigröhre abgenommen. Auf diese Weise ist das ganze Gefäss luftleer. Man stellt es bei seinem Gebrauche in eine Wanne, die man so weit mit Quecksilber füllt, dass der Tubulus hinlänglich dadurch bedeckt ist.

Bei vielen Analysen beobachteten die Verf., hauptsächlich bei etwas consistenteren Extracten, dass sich im Kochkolben eine schwarze, kohlige Masse abschied, welche das ruhige Kochen sehr erschwerte, ein heftiges Kochen hervorrief und dadurch ein Uebersteigen der Flüssigkeit in die Vorlage, mithin ein Missglücken der Analyse verursachte. Diese blasige Kohle verbrannte, in der Muffel geglüht, vollständig mit Zurücklassung von 9—10 Proc. Eisenoxyd. Der Rückstand im Kolben zeigte bei allen Extracten ohne Ausnahme einen sehr unangenehmen, stechenden und penetranten Geruch.

Die Verf. haben mit ihrem abgeänderten Apparate zunächst in sechs Versuchen vollkommen reinen Kalisalpeter auf seinen Säuregehalt untersucht und fast durchweg sehr gute Resultate erhalten. Die untersuchten Pflanzen, bezüglich deren näherer Erörterung wir auf die Originalarbeit verweisen müssen, waren folgende: Trifolium pratense, Onobrychis sativa, Medicago sativa, Triticum vulgare, Secale cereale, Avena sativa, Hordeum distichon, Solanum tuberosum, Beta vulgaris, Zea Mais, Pisum arvense und Ervum lens. —

---

*) Siehe Journ. f. prakt. Chem. Bd. 52, p. 142 — oder Fresenius quantit. Analyse. 1864, p. 427.

Ermittelung des Wassergehaltes wässeriger Glycerinlösungen. Um die käuflichen Glycerinsorten auf ihren Gehalt an Wasser und indirect auch auf Glycerin zu prüfen, verwendet Aug. Vogel*) die specifische Gewichtsbestimmung. Letztere wird mittelst des Aräometers oder des 100 Grm.-Fläschchens ausgeführt.

Durch Versuche ist dargethan worden, dass ein specifisches Gewicht von 1,260 einem Gehalte von 98 Proc. wasserfreien Glycerins entspricht, und hiernach das specifische Gewicht des reinen Glycerins zu 1,266 berechnet worden. Unter Annahme der letzteren Zahl findet man nun — wenn das specifische Gewicht des Wassers (= 1) und c das specifische Gewicht des zu prüfenden Glycerins ausdrückt — den Wassergehalt (x) in Procenten nach der Formel:

$$x = \frac{100\ (c - 1,266)}{c\ (1,000 - 1,266)}.$$

Auf des Verfassers Veranlassung hin hat W. Fuchs mit Berücksichtigung dieser Angaben folgende Tabelle berechnet, mittelst welcher man unmittelbar aus dem specifischen Gewichte den Wassergehalt in Procenten ablesen kann.

Spec. Gew.	Proc. Wasser.	Spec. Gew.	Proc. Wasser.	Spec. Gew.	Proc. Wasser.	Spec. Gew.	Proc. Wasser.
1,266	0	1,224	13	1,181	26	1,144	40
1,263	1	1,221	14	1,178	27	1,141	41
1,260	2	1,217	15	1,175	28	1,139	42
1,256	3	1,214	16	1,172	29	1,136	43
1,253	4	1,211	17	1,169	30	1,133	44
1,250	5	1,208	18	1,167	31	1,130	45
1,246	6	1,205	19	1,164	32	1,128	46
1,243	7	1,202	20	1,161	33	1,125	47
1,240	8	1,199	21	1,158	34	1,122	48
1,237	9	1,196	22	1,155	35	1,120	49
1,233	10	1,193	23	1,152	36	1,117	50
1,230	11	1,190	24	1,150	37		
1,227	12	1,187	25	1,147	39**)		

Prüfung der Pikrinsäure des Handels auf Verfälschungen. John Casthelaz wendet hierzu sowohl Aether als auch Benzol

*) Deutsch. illustr. Gewerbeztg. Jahrg. 32, p. 321.

**) Die Zahl 38 fehlt auch in der Originaltabelle.

an *). Behandelt man Pikrinsäure mit dem Zwanzigfachen ihrer Gewichtsmenge von reinem Aether oder mit einem Ueberschusse von Benzol, so bleiben die fremdartigen Beimengungen, wie Alaun, Oxalsäure, Glaubersalz, Salpeter u. s. w. ungelöst, während die Pikrinsäure vollständig in Lösung geht. Um die Menge der fremdartigen Zusätze annähernd zu beurtheilen, bedient sich der Verf. einer getheilten, am einen Ende ausgezogenen Glasröhre, in welcher er die zerriebene Pikinsäure mit einer abgemessenen Menge Aethers schüttelt und dann das Volumen der ungelöst gebliebenen Bestandtheile abliest. Der Verf. nennt diese Röhre „Pikrinometer".

Unterscheidung der Wolle von Baumwolle. Das Verfahren, welches H. Grothe früher zur Unterscheidung der Wolle und Seide vorgeschlagen hat **), ist nach ihm noch besser für Baumwolle und Wolle verwendbar ***). Erhitzt man den zu untersuchenden Stoff über 100° C., so wird bei Anwesenheit von Baumwolle und Wolle durch das Mikroskop ein charakteristisches Bild wahrzunehmen sein. Hat die Erhitzung nur kurze Zeit gedauert, so hat in der Baumwolle bereits die trockene Detillation begonnen, die Wolle selbst aber ist nicht wesentlich verändert worden. Hat man über 110—115° C. erhitzt, so ist auch die Wolle äusserlich verändert worden, indem sie an Stelle der langgestreckten, nur eben wellenförmig gefederten Gestalt eine ringelförmige angenommen hat.

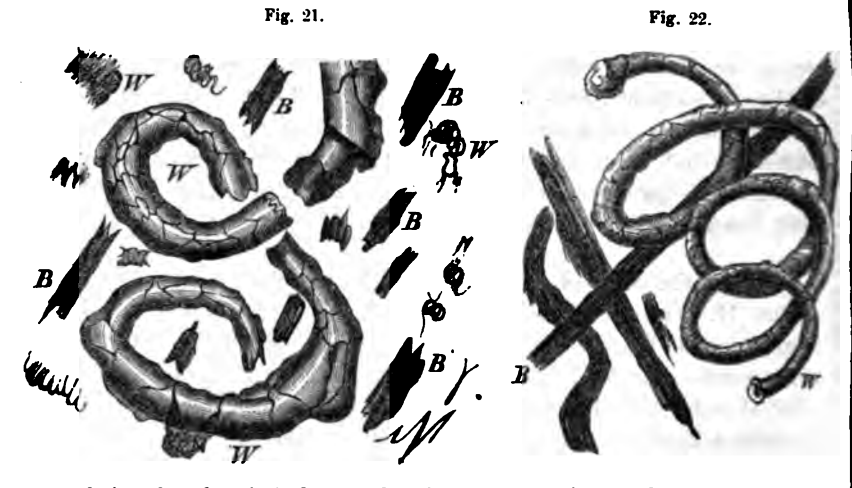
Ward die Erhitzung noch länger fortgesetzt, so ist die Baumwolle verkohlt, die Wolle zeigt aber eine charakteristische Gestalt; nämlich: aufgeblähte Formen, die ringelartig aneinanderstossen, sehr bedeutende Volumenvergrösserung, eine an vielen Stellen durchsichtige, goldgelbe Färbung, unterbrochen von schwarzen oder aschgrauen, ins Grüne gehenden verkohlten Zellentheilchen. Kurz die Wolle gewährt in diesem letzten Fall ein Aussehen, als ob durch die Hitze in der Faser sich ein Gas entwickelt hätte, welches gewaltsam die Faserwand ausgedehnt, erweitert und an manchen Stellen die Wand durchbrochen hätte. Während diess Bild so charakteristisch die Wolle kennzeichnet, findet man dicht daneben die verkohlte Baumwollfaser liegen, die nur das Bild dunkelbrauner, gestreckter Splitter gewährt. (Fig. 22.) Im ersten Falle kann man nur nach der Färbung der Fasern urtheilen. Die Baum-

*) Chem. News 1867, pag. 140.

**) Diese Zeitschr Bd. 3, pag. 153.

***) Deutsche illustr. Gewerbeztg., Jahrg. 32, pag. 129.

wollfasern sind bereits gelbbräunlich, die Wollfasern kaum gelb angehaucht. Waren die Proben gefärbt, so wird diese Unterscheidung



insofern charakteristischer, als die Baumwollfasern keinen Farbstoff mehr zeigen, der bereits durch die Einwirkung der Hitze und dadurch herbeigeführte Destruction der Fasern vernichtet ward. Dagegen zeigen die Wollfasern besonders auf der Mitte ihrer Rundung noch sehr deutlich die Färbung. Dieses Bild ist ziemlich gut, so dass der Verf. diese Erscheinung in umgekehrter Form selbst bei weissen Geweben mit Erfolg zur Anwendung brachte, indem er die ungefärbten Fasern färbte, trocknete und darauf erhitzte. Die längere Conservirung der Farbe in der Wollfaser tritt dabei stets auf das deutlichste hervor. Für den zweiten und dritten Fall, welche für gefärbte und ungefärbte Proben anwendbar sind, mögen die beiden Figuren das Nöthige erläutern. Bei gefärbter Probe tritt auch meist noch für den zweiten Fall die Färbung, wenn auch getrübt, in der Wolle zu Tage.

Fig. 22 zeigt die eigenthümliche Knotenbildung der Wolle bei ihrer Erhitzung. Die Operation des Erhitzens bringt noch andere Erscheinungen zu Tage. Betrachtet man nämlich Wolle im Zustande wie Fig. 21 unter dem Mikroskop, so erscheint das Haar in viel grösseren Distanzen nur von Scheidewänden durchsetzt als es bei ungeröstetem Haar der Fall ist. Die Volumenvergrösserung des Haares durch die Erhitzung ist bedeutend. Sie betrug nach genauen Messungen unter dem Mikroskope in einigen Fällen über 100 Proc., meistens aber 30 bis 40 Proc. Bei einem Alpakahaare wurde diese Anschwel-

lung von $^{20}/_{10000}$" bis $^{46}/_{10000}$" beobachtet. Bei einem gewissen Punkte der Erhitzung platzen die aufgetriebenen Haare und durch die Oeffnung strömt eine Substanz, die zuerst scheinbar gasförmig, aber nach dem Erkalten schmierig und zuletzt fest, von goldgelber Farbe ist. Nach diesem Ausströmen und nach dem Zerfallen der Zellen bleibt bei einigen Haaren noch ein Zellenstreifen im Mittelpunkt der Haare übrig. Diess ist die innere Zellenhautauskleidung der sog. Markhöhle, die etwa $^{1}/_{8}$ bis $^{1}/_{4}$ des Haardurchmessers zu ihrem Durchmesser hat. Schon bei schwachen Vergrösserungen lassen sich nach dem Verf. die in den Figuren dargestellten Erscheinungen wahrnehmen.

Bestimmung der Leuchtkraft der Brennöle. Guérard Deslauriers hat hierzu einen Apparat construirt, den er mit dem Namen „Lucimeter" belegt *). In Betreff seiner Einrichtung und Anwendung verweisen wir auf die Originalmittheilung. Ein Instrument gleichen Namens, womit vergleichsweise die Intensität verschiedener Lichtquellen bestimmt werden kann, ist früher von Limencey und Secretan **) beschrieben worden.

Zur Prüfung der fetten Oele. Die in den verschiedenen Werken angeführten Prüfungsmethoden sind nicht überall genau zutreffend und wenn auch Chateau in seinem Werke „Die Fette" S. 55 ff. einen Untersuchungsgang zur Bestimmung und Prüfung der Oele genau angeführt hat, so lässt dieser doch noch sehr viel zu wünschen übrig. Der Grund hiervon liegt nach A. Casselmann ***) vorzugsweise in dem Grade der Reinheit der zu untersuchenden Oele, so dass das Oel ein und derselben Pflanze manche abweichende Reaction zeigen kann; ja viele Reactionen sind weniger dem Oele selbst, als vielmehr denjenigen Stoffen zuzuschreiben, welche das Oel aus der Mutterpflanze aufgenommen hat.

Als Beispiel führt der Verf. an: Die fetten Oele der Cruciferen bilden mit wässriger Kali- oder Natronlauge in der Wärme behandelt Schwefelkalium oder Schwefelnatrium, enthalten mithin irgend eine Schwefel-Verbindung, welche wir weniger als einen wesentlichen, als vielmehr als einen zufälligen Bestandtheil des fetten Oels der Cruciferen betrachten müssen. Dennoch gebrauchen wir die-

---

*) Génie industriel von Armengaud, 1867, pag. 335; Dingler's polyt. Journ. Bd. 185, pag. 110

**) Dingler's polyt. Journ. Bd. 141, pag. 73.

***) Pharm Zeitschr. f. Russland, 1867. H. 5; vom Verf. mitgetheilt.

sen geringen Schwefelgehalt, um eine Verfälschung des Mandelöls, Mohnöls oder Olivenöls mit einem Oele aus der Familie der Cruciferen nachzuweisen.

Unter den fetten Oelen unterscheiden wir vorzugsweise drei Gruppen:

1. Die nicht trocknenden Oele, die Glyceride der Oelsäure. Sie charakterisiren sich dadurch, dass sie

a) an der Luft nicht trocknen, sondern schmierig bleiben,

b) mit salpetriger Säure oder Untersalpetersäure versetzt, sehr bald erstarren durch Umwandlung des flüssigen Oleïns in festes Elaïdin und

c) mit concentrirter Schwefelsäure gemischt sich höchstens bis 60° C. erhitzen.

2. Die trocknenden Oele, die Glyceride der Leinölsäure oder ähnlicher Säuren. Sie charakterisiren sich

a) durch allmähliches Eintrocknen an der Luft, d. h. sie werden bei Zutritt der Luft und rascher noch bei Anwendung einer höheren Temperatur (z. B. längere Zeit in einem Oelbade bei der Temperatur von 150—160° C. gehalten), entweder in einen starren, festen, harzähnlichen oder in einen kautschukartigen Körper verwandelt,

b) dass sie in Berührung mit Untersalpeter- oder salpetriger Säure nicht erstarren, und

c) mit concentrirter Schwefelsäure gemischt sich ungemein stark, meist unter Entwickelung von schwefliger Säure erhitzen.

3. Die Fischöle oder Thrane. Die Glyceride der Physetölsäure oder ähnlicher Säuren. Dieselben charakterisiren sich durch die intensiv rothen Färbungen, welche Aetznatron, Schwefelsäure von 1,53 spec. Gew. und namentlich syrupdicke Phosphorsäure damit erzeugen.

Die dem Verf. zur Untersuchung übergebenen Leinölsorten führten, wahrscheinlich nach den Namen der Fabriken, verschiedene Bezeichnungen, nämlich Müller, Schischkin und Tschubnikin und das Sonnenblumenöl die Bezeichnung süsses Sonnenblumenöl No. 2.

Das Leinöl von Müller war dunkelgelb und klar, und wurde dem Verf. als vollkommen rein und unverfälscht bezeichnet, während die beiden anderen von trüber Beschaffenheit waren und noch Schleimtheile enthielten. Auch das Sonnenblumenöl, von hellgelber dem Mohnöl ähnlicher Farbe, war nicht ganz klar.

Zur Prüfung des specifischen Gewichts wandte man ein Oleometer an, welches ähnlich wie ein Alkoholometer mit Thermometer einge-

richtet und dessen 0-Punkt gleich $12^{1}/_{2}$° R. war. Die Skala des Oleometers stieg von unten 20 nach oben bis 50. Eine beigegebene Anweisung besagte. dass Baumöl 38, Mohnöl 32, Leinöl 29—30, Thran 33 Grade anzeigen müsse.

Nach diesem Oleometer zeigten nun

das Leinöl von Müller und Schischkin	= 29,5 Grade,
» » » Tschubuikin . . .	= 30 »
» Sonnenblumenöl	= 33,5 »

Ferner:

Mohnöl	= 33 »
Hanföl	= 32 »
Provenceröl	= 38 »
Mandelöl	= 36,7 »

Durch Beschaffung einer Mohr'schen Wage war es späterhin möglich, das specifische Gewicht der erstgenannten vier Oele und des Provenceröl nochmals festzustellen, und es ergab sich, dass

das Leinöl von Müller und Schischkin	= 0,9316
» » » Tschubuikin . . .	= 0,9310
» Sonnenblumenöl	= 0,920
» Provenceröl	= 0,914

bei 15° C. zeigte.

Ein Gemisch von gleichen Theilen Leinöl und Sonnenblumenöl dagegen zeigte am Oleometer 32 Grade und ergab mit der Mohr'schen Wage ein spec. Gew. von 0,926 bei 15° C.

Bei dieser Gelegenheit bemerkt der Verf., dass Bolley in seinem Handbuche der technisch-chemischen Untersuchungen 1864, S. 347 mittheilt, dass es den von verschiedenen Autoren angegebenen spec. Gewichtsbestimmungen der fetten Oele an Uebereinstimmung mangele. Da die daselbst angegebenen Zahlen mit den vom Verf. mittelst der Mohr'shen Wage bestimmten ebenfalls nicht harmoniren, so bestimmte derselbe das spec. Gew. noch mittelst des Aräometers und des 1000 Gran-Gläschens. Ein Gemisch aus Sonnenblumenöl und Leinöl ergab bei 15° C. folgendes spec. Gewicht:

Mit der Mohr'schen Wage	1000 Gran-Gläschen	Gew.-Aräometer
0,926	0,928	0,930.

Auch hier sieht man eine Differenz auftreten, deren Grund in der fehlenden Genauigkeit der Instrumente zu suchen ist.

Bei Anwendung verschiedener Reagentien beobachtete der Verf. für einige fette Oele die in folgender Tabelle zusammengestellten Erscheinungen:

Reage

Namen der Oele.	Schwefelcalcium.	Schwefelsäure von 1,475 spec. Gew.	Schwefelsäure von 1,530 spec. Gew.	Schwefelsäure von 1,635 spec. Gew.	Schwefelsäure von 1,840 mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew.	Schwefelsäure von 1,475 spec. Gew. mit chroms. Kali gesättigt.
Leinöl von Tschubuikin.	eidottergelbe Emulsion.	dunkel schmutzig grüne Färbung.	schmutzig dunkelgrün.	dunkel grünbraun.	rothbraun.	dunkelgrün.
Leinöl v. Schischkin.	desgl. etwas dunkler.	dunkelgrüne Färbung.	stark dunkel-grün.	desgl.	desgl. dunkler.	desgl.
Leinöl von Müller.	desgl. heller als vorige.	desgl. wenig heller wie vor.	dunkelgrün.	schmutzig braun.	desgl. heller.	desgl.
Sonnenblumenöl.	Weisse, kaum ins gelbliche spielende Emulsion.	weisse Färbung.	weiss, kaum ins bräunliche übergehd.	weissgelb ins bräunliche übergehend.	desgl. mehr ins röthliche übergehend.	grün ins gelbe.
Mohnöl.	weisslichgelbe Emulsion.	Gelblich, bald ins bräunliche übergehende Färbung.	gelb ins schmutzig bräunliche übergehd.	gelbbraun.	braun.	desgl.
Hanföl.	grüngelbliche Em.	dunkelgr. Färbung.	dunkelgrün.	dunkelgrün.	schwarzbraun.	desgl. etwas dunkl.
Provenceröl.	weissgelbliche Emulsion.	gelbliche ins grüne u. bräunl. übergeh. F.	gelb, schmutzig grünlich.	schmutzig bräunlich.	orangegelb.	dunkelbraun.
Mandelöl.	weisse Emulsion.	weisse Färbung.	weiss.	weiss ins röthliche dann bräunliche übergehend.	röthlich braun.	dunkelgrün ins bräunliche übergehend.

nten.

Salpetersäure von 1,180 spec. Gew.	Salpetersäure von 1,220 spec. Gew.	Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. und Kupferfeilspäne.	Zinnchlorid ($SnCl^2$).	Zinkchlorid (Zn Cl) beim Erwärmen.	Phosphorsäure (syrupdicke).	Salpetersaures Quecksilberoxyd beim Erwärmen.
gelb, etwas dunkler werdend.	gelb, etwas dunkler werdend.	dunkelbraune dickflüssige Masse.	schmutzig gelb; nach einiger Zeit schmutzig grün und dunkler werdend.	grün und grün bleibend.	gelbe emulsionsähnliche Masse, nach einigem Stehen sich ausscheidend.	dunkelgrün bis braunroth.
desgl.	desgl.	desgl.	gelb, schmutzig grünlich werdend.	grün ins schmutzig braune übergehend.	desgl.	desgl.
desgl. nicht nachdunk.	desgl. nicht nachdunk.	desgl.	bald nach dem Umrühren rein grün.	schwach grün, mehr gelb.	desgl. weniger gut mischbar.	desgl.
weiss, schwach ins bräunliche übergehend.	weiss, kaum bräunlich.	schmutzig grüne dickflüssige Masse.	weiss, dann etwas dunkler (bräunlich) werdend.	keine Farbenveränderung.	keine emulsionsähnliche Masse, zugl. Entfärbung eintret.	hellgelb.
hellgelb.	hellgelb.	schmutzig bräunliche dickfl. Masse.	schmutzig grünlich.	desgl.	emulsionsähnl. Masse, nach einigem Stehen sich ausscheidend.	grün ins braune übergeh.
grünlich gelb.	grünlich gelb.	desgl.	gelblich grün.	schön grün.	keine Emulsion.	desgl. dunkler.
gelblich.	schwach gelb.	grünlich gelbe erstarrte Masse.	hellgelb.	wurde etwas heller.	desgl. Entfärb. eintret.	dunkelgelb ins orangerothe übergehend.
weiss.	weiss.	grünl. gelbe fest erstarrte Masse, nicht so wie die vor.	weiss, kaum gelblich.	keine Veränderung.	desgl.	eidottergelb.

Die angegebenen Reactionen erschienen jedoch nicht geeignet, um daraus mit Sicherheit eine bestimmte Verfälschung des Leinöls zu constatiren.

Da diese Reactionen nicht zum Ziele führten, so versuchte man aus der Temperaturerhöhung, welche beim Mischen der fraglichen Oele mit conc. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. eintritt, eine Verfälschung zu constatiren. Bei Ausführung dieses Versuches hatten die Oele sowohl wie die Schwefelsäure eine Temperatur von 14° C. Vom Oel wurden 50 Grm. genommen und zu diesen unter fortwährendem Umrühren 10 CC. der concentrirten Schwefelsäure in dünnem Strahle aus einer Bürette fliessen lassen *). Der Grad der Erhitzung bei den Oelen ist ein verschiedener und in manchen Fällen genügend um den Ausspruch, dass eine Verfälschung stattgefunden hat, zu rechtfertigen.

Von den oben aufgeführten Oelen ist das Leinöl dasjenige, welches die höchste Temperaturerhöhung erzeugt. Das Oel verwandelt sich zunächst in eine schwärzliche, dicke schmierige Masse, welche bei 75° C. unter gleichzeitiger Entwickelung von schwefliger Säure sehr stark zu schäumen anfängt. Die Thermometersäule steigt alsdann rasch und hat in wenigen Minuten den höchsten Punkt erreicht.

Nach dem Leinöl folgt das Hanföl, dann das Mohn- und Sonnenblumenöl, welche letztere beide sich gleich verhalten und keine so zähe dicke Masse bilden, wie das Leinöl uud Hanföl. Bei den nicht trocknenden Oelen, dem Provencer- und Mandelöl, ist die Erhitzung lange nicht so stark und namentlich findet keine Entwickelung von schwefliger Säure statt.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Bei dem Leinöl von Müller	stieg die Temperatur	bis auf	=	132°	C. **)
» » » Schischkin	»	»	=	134°	»
» » » Tschubuikin	»	»	=	132°	»
Bei dem Sonnenblumenöl	stieg die Temperatur	bis auf	=	93°	»
» Mohnöl	»	»	=	92°	»
» Hanföl	»	»	=	95°	»
» Provenceröl	»	»	=	48°	»
» Mandelöl	»	»	=	59°	»

---

*) Wird weniger Oel und Schwefelsäure genommen, etwa die Hälfte des vorgeschriebenen Quantums, so steigt die Temperatur nicht so hoch. Beim Leinöl von Müller wurde anfangs die Hälfte des Obengesagten genommen. Die Temperatur stieg nur bis 120° C.

**) Da die Oele durchschnittlich 14° hatten, so beträgt die Temperaturerhöhung obige Zahlen minus 14.

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, beträgt die Temperaturerhöhung zwischen Sonnenblumenöl und Leinöl ungefähr 40 Grade. Mischungen dieser Oele müssen also innerhalb dieser Grade liegen. Um diess festzustellen, wurden 15 Grm. Sonnenblumenöl mit 35 Grm. Leinöl von Schischkin gemischt und mit 10 CC. Schwefelsäure versetzt. Die Temperatur stieg bis auf 118° C., welche Temperaturerniedrigung mit dem zugesetzten Sonnenblumenöl, wie leicht zu berechnen, im Einklang steht.

Endlich stellte der Verf. noch eine Reaction an, welche auf der Schnelligkeit des Erhärtens oder Eintrocknens beruhte. Zu dem Zweck wurden 3—4 Grm. von jedem Oel auf Uhrgläsern in ein Oelbad gesetzt, letzteres ungefähr 3 Stunden lang auf einer Temperatur von 150° C. erhalten und dann erkalten gelassen. Den andern Tag wurde dieselbe Operation wiederholt. Nach 36 Stunden war das Leinöl von Müller und nach 48 Stunden die beiden andern Leinöle zu einer gummiähnlichen Masse eingetrocknet; den 4. bis 5. Tag folgte das Mohnöl, darauf das Hanföl, während das Sonnenblumenöl am langsamsten trocknete und nach Verlauf von 3 Monaten noch einer gallertartigen klebrigen Masse gleicht. Die nicht trocknenden Oele erhärteten selbstverständlich nicht, wurden aber bei weitem dickflüssiger. Der Verf. gelangt schliesslich zu dem Resultat, dass nur durch Zusammenstellung der drei Factoren: specifisches Gewicht, Temperaturerhöhung mit Schwefelsäure und Zeitdauer des Eintrocknens es möglich erscheint die Frage, ob eine Verfälschung stattgefunden hat, zu entscheiden. Verhältnissmässig wenig lässt sich aus den in der Tabelle angegebenen Reactionen entnehmen.

Ueber die Bestimmung in weingeistigen Flüssigkeiten gelöster flüchtiger Oele. Nach H. Hager*) lässt sich dieselbe bequem auf folgende Weise ausführen. In eine kleine Kochflasche gibt man zunächst 6 Vol. einer klaren Auflösung von Glaubersalz (von etwa 16,6 Proc. Gehalt an kryst. Salz), und fügt dann 1 Vol. der betreffenden weingeistigen Oellösung hinzu. Nachdem umgeschüttelt worden ist, lässt man noch so viel der Salzlösung zufliessen, dass sich das Niveau der Flüssigkeit im oberen Drittel des Flaschenhalses befindet. Die Ausscheidung des flüchtigen Oeles an die Oberfläche der Mischung findet sofort statt. Man wirft nun in diese Oelschichte etwa das Drei- bis

*) Pharm. Centralh. Jahrg. VII., p. 186.

Vierfache ihres Gewichtes Paraffin von bestimmtem Gewichte, verschliesst das Gefäss mit einem Kork und stellt es während eines halben Tages an einen kühlen Ort. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Abscheidung des Oels gewöhnlich möglichst vollständig. Die Oelschichte wird darauf vorsichtig erwärmt bis das Paraffin geschmolzen ist und dasselbe mit dem Oele eine gleiche durchsichtige Schichte bildet. Lässt man dieselbe in der Kälte erstarren, so kann man sie bequem herausnehmen und, nach Abtrocknen durch Fliesspapier, wiegen. Das Mehrgewicht des Paraffins ist nun die Menge des flüchtigen Oeles. Der Verf. empfiehlt, die Masse noch 1 bis 1 1/2 Stunden an der Luft liegen zu lassen, damit alle daran hängende Feuchtigkeit verdunstet, und dann zu wägen. Die Mischung von Paraffin und flüchtigem Oel ist eine ziemlich innige; selbst nach mehrstündigem Liegen an der Luft verliert sie nur höchst unbedeutende Mengen Oel. Hat man nun die Art des Oels durch Geruch und Geschmack erforscht, so stellt man wiederum aus Weingeist und Glaubersalzlösung ein ähnliches Gemisch dar und setzt von dem flüchtigen Oele oder einer entsprechend dargestellten Oelmischung tropfenweise dazu, so lange nach jedesmaligem Umschütteln die Flüssigkeit klar bleibt. Gewöhnlich wird diese schon nach Zusatz eines Tropfens des Oeles trübe. Die Summe der Quantitäten des mit dem Paraffin gemischten und des bei dem letzteren Versuche sich lösenden Oeles gibt ziemlich genau die Menge des Oeles an, welches sich in der zu untersuchenden weingeistigen Oellösung befand. Lavendelöl und Rosmarinöl, von jedem 1 Grm., in 30 Grm. Weingeist gelöst, ergaben nach vorstehendem Verfahren im ersten Versuche 1,89 Grm., im zweiten 1,95 Grm., im drittten 1,9 Grm. Oel.

Enthält die Lösung zugleich Campher in geringer Menge, so findet sich derselbe in dem abgeschiedenen Oele gelöst und muss natürlich mit diesem zusammen gewogen werden.

Ueber das optische Drehungsvermögen verschiedener aetherischer Oele hat J. Franck*) Mittheilungen gemacht. Derselbe gebrauchte zu seinen Versuchen ein Wild'sches Saccharometer**) und beschreibt dessen Anwendung zur Bestimmung des Drehungsvermögens der Oele. Der Verf. hat seine Beobachtungen mit zwei verschiedenen Instrumenten angestellt, wovon das eine neuester Zusammenstellung

*) N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 27, p. 131.

**) Siehe diese Zeitschr. Bd. 3, p. 498.

ist. Das vordere Nicol'sche Prisma ist nämlich durch zwei zusammengekittete Quarzblättchen ersetzt worden. Das Liniensystem ist nicht farbig und verschwindet bei der Einstellung so vollkommen, dass es erst wieder bei ± 0,5° zum Vorschein kommt. Die Genauigkeit von ± 0,1° wird hier dadurch erreicht, dass man bis zum Wiedererscheinen der Linien einstellt. — In Betreff der erlangten Resultate etc. verweisen wir auf die citirte Zeitschrift.

Erkennung eines Zusatzes von Alkohol in aetherischen Oelen. Das von Puscher*) zu diesem Zweck empfohlene Fuchsin hat sich nach den bis jetzt darüber vorliegenden Versuchen als von beschränkter Brauchbarkeit erwiesen. F. J. Otto**) fand nämlich, dass verschiedene Oele selbst lösend auf die Anilinfarbe einwirken, also unter Umständen nach Puscher's Verfahren Alkohol angezeigt wird, wo derselbe gar nicht vorhanden ist. Zu diesen Fuchsin lösenden Oelen gehört Bittermandelöl, Nelkenöl und Senföl. H. Zeise***) fand, dass zu diesen auch Ol. Amygdalar. aether., Ol. flor. cass., Ol. cinnam. acuti, Ol. Coriandri. Ol. Pimenti, und Ol. ligni Santali alb. gerechnet werden müssen. Der Verf. hatte die betreffenden Oele selbst dargestellt. Ol. menth. pip. wirkte, in einem Porcellanschälchen gelinde erwärmt, nur schwach lösend auf Fuchsin ein, ähnlich verhielt sich Ol. menth. crisp. In Ol. nucum moschatar., aus Myristica moschata, ist das Fuchsin nur sehr wenig löslich, so dass eine kaum merklich rothe Färbung entsteht. Zeise beobachtete, dass die folgenden, frisch destillirten Oele sich nicht lösend zu Fuchsin verhalten. Ol. Cascarillae, Ol. Bals. Copaivae, Ol. Cubebarum, Ol. ligni Sassafras, Ol. macidis, Ol. Piperis und Ol. Zingiberis.

Nach Hager's Versuchen †) steht die oben genannte Fuchsinprobe seiner früher angegebenen Tanninprobe ††) im Durchschnitt weit nach, weil nämlich Oele, welche etwas oxydirt sind, mehr oder weniger Fuchsin auflösen, und die nicht völlig farblosen Oele erst bei einem Gehalt von 2 bis 5 Proc. Weingeist die rothe Farbe so deutlich erkennen lassen, dass die Verfälschung als wirklich stattgefunden betrachtet werden kann. Bei den grün-, grünlich-, blau-, bläulich- und

---

*) Diese Zeitschr. Bd. 5, p. 252.

**) Bunzl. pharmac. Zeitschr. 1867, Nr. 3.

***) N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 27, p. 80.

†) Pharm. Centralh. Jahrg. VIII, p. 19.

††) Ebendaselbst Jahrg. IV, p. 75.

braunfarbigen Oelen wird die rothe Farbe des gelösten Fuchsins ganz verdeckt. Eine schwach gelbliche Mischung aus 10 Thln. Ol. Caryophyll., 87 Thln. farblosem, frisch rectif. Terpentinöl und 3 Thln. Weingeist z. B. mit Fuchsin geschüttelt, nahm keine Fuchsinfärbung an, während trockene Galläpfelgerbsäure, die in reinen Oelen unlöslich ist, sich bald klebrig an die Wandungen des Probircylinders anlegte, und so die Alkoholbeimischung erkennen liess. Nach Zusatz von weiteren 2 Proc. Weingeist, machte sich die Fuchsinfärbung einigermaassen kenntlich. Für Bittermandelöl, Senföl und freie Säure enthaltende Oele ist indessen die Tanninprobe auch unbrauchbar.

J. Franck *) hat die Prüfung mittelst Fuchsins dahin abgeändert, dass er letzteres nicht mehr in das Oel selbst einträgt, sondern den durch künstliche Wärme erzeugten Dämpfen aussetzt. Zu dem Ende überzeugt man sich zuerst von der Abwesenheit von Säuren und Wasser und entfernt diese eventuell aus sog. neutralen Oelen durch Schütteln mit etwas grob gepulvertem Aetzkali. Von dem geklärten Oele pipettirt man darauf 5 CC. mit der Vorsicht in ein Probirröhrchen, dass dessen obere Wände nicht benetzt werden. Hält man darauf eine kleine Papierrinne, die einige Mgrm. grob gepulvertes Fuchsin trägt, in die geneigte Proberöhre und erwärmt diese gelinde, so dass sich der obere Theil der Röhre beschlägt, so beginnt das Fuchsin sich zu lösen und die eintretende Rothfärbung kann durch ein Blatt untergehaltenen weissen Papiers sehr deutlich erkannt werden.

Ob diess Verfahren auch bei den sog. constitutionell sauren Oelen, welche für sich schon Fuchsin lösen, brauchbar gemacht werden könne, will der Verf. noch durch besondere Versuche ermitteln. Vorläufig erkennt er in solchen Oelen etwa vorhandenen Alkohol dadurch, dass er das Oel mit wenig Wasser schüttelt, dasselbe abscheidet, mit Chlorcalcium sättigt, und den Alkohol über dem Wasserbade abdestillirt. Sollte derselbe jedoch in so geringer Menge anwesend sein, dass er sich durch die gewöhnlichen Reagentien nicht erkennen lässt, so führt man denselben durch Platinmohr in Essigsäure über, dampft darauf nach Zusatz von kohlensaurem Natron ein und erhitzt den Trockenrückstand mit etwas arseniger Säure. Durch den hierbei auftretenden Kakodylgeruch lassen sich dann leicht, wie früher E. Carstanjen **) gezeigt hat, sehr geringe Mengen von Alkohol ermitteln.

*) N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 27, p. 129.
**) Diese Zeitschr. Bd. 3, p. 385.

Erkennung eines Zusatzes von Ricinusöl etc. zu Copaivabalsam. F. A. Flückiger *) empfiehlt zu dem Zweck den betr. Balsam mit der vierfachen Menge gewöhnlichen Weingeistes auf 40 bis 60° zu erwärmen und nach der in der Kälte eingetretenen Klärung die obere Schichte abzuheben. Diese enthält nun neben sehr wenig Harz das etwa vorhandene Ricinusöl, dessen Geruch nach dem Verjagen des Weingeistes und aetherischen Oeles durch Erhitzen auf dem Wasserbade sehr deutlich hervortritt. Die schmierige Beschaffenheit des Rückstandes macht sich hier unzweideutig geltend, weil in jedem Falle nur wenig Capaivaharz in die abgegossene obere Schichte übergegangen sein kann. Gewöhnlich gibt sich in dem erwähnten Abdampfungsrückstand das Ricinusöl durch den Geruch kund. Durch Erhitzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure lässt sich daraus das widrig riechende Acrolein erzeugen und durch Mischen mit Natronkalk oder Kalihydrat in der Hitze das Oenanthol. Enthält der Abdampfungsrückstande Ricinusöl, so gibt die geschmolzene oder gesinterte Masse noch lange den Champignon-Geruch, während reines Copaivaharz oder Copaivaöl keine ähnliche Reaction gibt. Auf diese Weise lassen sich 5 Proc., bei geringer Abänderung des Verfahrens sogar selbst weniger als 1 Proc., mit Sicherheit nachweisen.

Das Verfahren dient nach dem Verf. auch gleichzeitig zur Entdeckung atherischer Oele, welche in betrügerischer Weise zugesetzt wären. In Anbetracht des Preises können nicht leicht andere als Terpentinöl und Sassafrasöl angewandt werden, welche bei niedrigern Temperaturen sieden als Copaivaöl und in Weingeist reichlich löslich sind, daher beim Abdampfen der „oberen Schichte“ zuerst durch den Geruch wahrnehmbar sein müssten. Sollte das Terpentinöl in Form von Terpentin beigesetzt sein, so hätte man sich zu erinnern, dass aus dem Colophonium, das im Abdampfungsrückstande blieb, leicht Abietinsäure darzustellen wäre. Man gewinnt nämlich die Abietinsäure aus dem Colophonium in bequemster Weise, wenn das Colophonium gröblich gepulvert häufig mit dem doppelten Gewichte Weingeist von 70 Vol. Proc. geschüttelt und einige Stunden auf 50—60° C. erhalten wird. Vermeidet man das Zusammenbacken des Pulvers, so wird es bald sandig und die Temperatur darf alsdann unbedenklich erhöht werden, da mit dem Fortschreiten der Krystallisation eine Erhöhung des Schmelzpunktes und eine Verminderung der Löslichkeit eintritt. Von dem schliesslich erhaltenen Krystallpulver giesst man den Weingeist

*) N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 28, pag. 129.

nach dem Erkalten ab, da er die geringe Menge gelöster Abietinsäure nur schwierig oder in den meisten Fällen gar nicht mehr auskrystallisiren lässt. Das Krystallmehl stellt sich unter dem Mikroskop als völlig frei von amorphen Colophoniumtheilchen dar; es wird aus dem dreifachen Gewichte kochenden Weingeistes von 75 Vol. Proc. umkrystallisirt. So erhält man 90 Proc. roher Säure und 70 Proc. vom Gewichte des in Arbeit genommenen Colophoniums an gut krystallisirter reiner Abietinsäure. Die Krystalle erreichen im besten Falle gegen 5 Mm. Länge und bilden meist sehr eigenthümliche dreieckige Blättchen, deren spitzer Winkel 45° misst. Die Winkel an der Basis sind selten ausgebildet, weil hier die Blättchen aufsitzen.

Zu einer vermittelst des oben mitgetheilten Verfahrens nicht erkennbaren Verfälschung des Copaivabalsams eignet sich der sog. Gurjun-Balsam *). Als Unterscheidungsmittel kann die namentlich beim Verdünnen mit Benzol auffallende Fluorescenz benutzt werden, welche bei Copaiva kaum merklich auftritt. Ferner verwandelt sich Gurjun-Balsam bei 200° in eine zähe feste und fest bleibende Masse, während Copaiva vollkommen flüssig bleibt. Das Harz des Gurjun-Balsams ist in Benzol weniger löslich als das von Copaiva. Schon vor längerer Zeit hatte de Vry gezeigt, dass beim Schütteln des ersteren mit Benzol zahlreiche Flocken ungelöst bleiben, während Copaiva sich klar mischt. Dieses Verhalten lässt wohl Gurjun für sich erkennen, nicht aber in Mischung mit Copaiva. Versetzt man hingegen die filtrirte klare Lösung von Gurjun in Benzol mit Amylalkohol, so entsteht eine Trübung. Da nun Copaiva, Benzol, Aceton und Amylalkohol vollkommen klar mischbar sind, so liegt hierin ein Mittel zur Erkennung von Gurjun-Balsam, wonach circa 10 Proc. des letzteren aufgefunden werden können. Sollte es darauf ankommen, die Genauigkeit dieser Probe zu erhöhen, so müsste durch andauerndes Erhitzen im Wasserbade das aetherische Oel verjagt werden. Der Rückstand von reinem Copaivabalsam wird bei 100° vollkommen flüssig, unter 60 bis 80° vollkommen spröde. Das Gurjunharz verflüssigt sich noch nicht bei 100° und wird unter 60 bis 80° nicht fest, sondern behält eine eigenthümliche Zähigkeit. Dieses Harz löst sich in kochendem gewöhnlichem Weingeist nur zum Theil; es bleibt eine leichte, körnige, doch amorphe Masse zurück, welche selbst von kochendem absolutem Alkohol nicht aufgenommen wird.

---

*) Näheres darüber siehe in des Verf. Lehrbuch der Pharmakognosie des Pflanzenreiches (Berlin 1867), pag. 83.

Unterscheidungsmittel des Buchenholztheerkreosots und des Steinkohlentheerkreosots für pharmaceutische Zwecke. Die pharmaceutische Centralhalle *) berichtet hierüber: Obgleich beide Kreosotarten therapeutisch von gleichem Werthe sind, so hat sich doch unter ihnen eine physikalische Verschiedenheit herausgestellt, die in der Receptur in einem gewissen Falle von wesentlichem Einflusse ist, und welche auch als ein Unterscheidungsmittel für diese Kreosote gelten kann.

Buchenholztheerkreosot gibt mit einem gleichen Volum des officinellen Collodiums nach Herm. Rust eine klare, nur etwas dick fliessende Mischung. Steinkohlentheerkreosot dagegen eine nichtfliessende ziemlich klare Gelatine, welche auch entsteht, wenn das Buchenholztheerkreosot wenige Procente Steinkohlentheerkreosot enthält. Diese Beobachtungen werden von Herm. Hager **) vollkommen bestätigt und von ihm noch weitere vergleichende Reactionen für die beiden Kreosotarten des Handels angegeben. Das Buchenholztheerkreosot sei mit Bk., das Steinkohlentheerkreosot oder der Phenylalkohol mit Sk. bezeichnet.

Gesättigtes Aetzbarytwasser. 3—4 Vol. mit Bk. unvollständige Lösung, in der Ruhe trübe. Sk. klare Lösung, in der Ruhe klar, höchstens ein schwacher pulveriger Bodensatz.

Ammonflüssigkeit, officinelle. Bk. in der Wärme nicht löslich, Sk. in der Wärme völlig und klar löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur und in der Kälte findet weder hier noch dort eine Lösung statt. Nach dem Erkalten und in der Ruhe setzt sich das Bk. schön gelb und klar, Sk. klar und braun mit violettem Schimmer ab.

Kalilauge, verdünnte. Bk. nur auf Zusatz von viel Kalilauge klar löslich, oder die beim ersten Zusammenschütteln entstandene klare Lösung scheidet sich in Ruhe, und erst nach weiterem Zusatze von Kalilauge entsteht bleibende klare Lösung. Sk. gibt schon mit wenig Kalilauge eine klare Mischung:

Eisenchlorid in schwach basischer verdünnter Lösung. Man gibt 2 Tropfen Ammoniakflüssigkeit in ein Probirglas, dazu soviel Eisenchloridlösung, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich unter Umschütteln wieder gelöst hat, darnach verdünnt man mit circa 4 Vol. Wasser. Bk. Mischung grün, dann braun; Sk. blau oder violett.

Collodium. Gleiche Volumina. Bk. flüssig, klar; Sk. gelatinös, starr, und etwas opalisirend.

K. Frisch ***) hebt in seiner Arbeit über Kreosot unter Anderem

---

*) Jahrg. VIII, pag. 151.

**) a. a. O.

***) Journ. f. prakt. Chem., Bd. 100, pag. 240.

zur Prüfung auf dessen Reinheit hervor, dass Bk. in seiner alkoholischen Lösung mittelst Eisenchlorids grün gefärbt wird, eine alkoholische Lösung von Phenylalkohol sich aber nur bräunt; eine wässerige Kreosotlösung hingegen durch dasselbe Reagens nicht angezeigt wird, während Phenylalkohol die bekannte blaue Färbung gibt.

Zur Bestimmung des Morphins im Opium *). Bei einer Untersuchung verschiedener Opiumsorten auf ihren Gehalt an Morphin fand Arthur Petermann **) als Erschöpfungsmittel die Anwendung verdünnter Säuren, wie diese zuerst von Duflos, Winckler, Wittstock u. A. empfohlen wurde, als sehr praktisch. Die Methode von Guillermond, das Opium mit Weingeist zu zerreiben, durchzuseihen, zu pressen etc. lässt sich sehr schwierig bei frischem, noch sehr klebrigen Opium ausführen. Als 5 Grm. Opiumschnitte mit dem Achtfachen Wasser und dem Doppelten gewöhnlicher Salzsäure während 4 Stunden bei 40 bis 50° C. erwärmt, und diess mit dem ungelösten Opiummarke zweimal wiederholt wurde, erschien das zweite Filtrat nur noch schwach gelb bis rothbraun gefärbt, während das dritte fast farblos war. Bei der dreimaligen Behandlung einer gleichen Menge Opiums mit dem Achtfachen 80-procentigen Alkohols unter übrigens gleichen Umständen war selbst das dritte Filtrat noch intensiv gefärbt. Salzsäure löst viel weniger Harz, Farbstoffe u. dergl. auf, denn der in salzsaurem Wasser unlösliche Rückstand betrug einmal 5,7, ein zweites Mal 4,3 Proc. mehr, als der in Alkohol unlösliche.

Grosse Schwierigkeiten verursacht bekanntlich das Fällen des Morphins, das Trennen von Narcotin und seine Reinigung. Da nach Pelletier Aether durchaus nicht alles Narcotin dem Morphin entzieht, so schied der Verf. das erstere nach Wittstock mittelst Kochsalz ab. Wäscht man den hierdurch entstehenden schwammigen Niederschlag, der viel Farbstoff zurückhält, mit gesättigter Kochsalzlösung

*) Eine Zusammenstellung der Literatur gibt Bd. 5, pag. 258 dieser Zeitschrift; siehe auch ebendaselbst pag. 465. Beiläufig sei hier auf eine Opiumverfälschung aufmerksam gemacht, welche jetzt vielfach vorkommen soll. Dieselbe besteht in dem Zusatz von Salep. Wird ein solches verfälschtes Opium in Stücke zerschnitten, so lässt sich durch Betupfen der verdächtigen Stellen mit Jodtinktur die Gegenwart des Amylums nachweisen. Eine mittelst solchen Opiums bereitete Tinct. Opii simpl. konnte nicht aus dem Glase gebracht werden, indem die Flasche durch eine angequollene Masse ganz angefüllt war. (Schweizer. Wochenschr. f. Pharm. 1867, No. 33.)

**) Archiv der Pharm. Bd. 127, p. 209.

aus, so hat man nicht zu befürchten, dass das Narcotin auch Morphin zurückhalte. Setzt man zu dem salzsaures Morphin enthaltenden Filtrat Ammoniak in geringem Ueberschuss und lässt wenigstens 24 Stunden stehen, so kann man alles Morphin als graubraunen Niederschlag abfiltriren. Als bestes Mittel zur Reinigung des abgeschiedenen Morphins erwies sich — nach Versuchen mit absolutem Alkohol, Aether, Bleiessig und Einleiten von Schwefelwasserstoff — wie schon früher angegeben worden ist, wiederholtes Auflösen des bei 100° getrockneten Niederschlages in verdünnter Essigsäure und Ausfällen mit Ammoniak.

Das specielle Verfahren, welches der Verf. nun eingehalten hat, ist folgendes:

10 Grm. Opium wurden nach Wittstocks Vorgang dreimal hintereinander mit dem Achtfachen Wasser und dem Zweifachen Salzsäure während fünf Stunden bei etwa 50° C. behandelt. Das zurückbleibende Opiummark wurde alsdann auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. Zu dem Filtrate setzte man das Doppelte der angewandten Menge Opiums Kochsalz und liess 24 Stunden stehen. Die Mutterlauge wurde darauf von dem schmierigen Schlamm getrennt, letzterer mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die Lösung mit Ammoniak gefällt und filtrirt. Den Niederschlag trocknete man bei 100°, löste ihn dann in essigsäurehaltigem Wasser, fällte wieder mit Ammoniak etc. und wiederholte diese Operationen so lange, bis das Morphin nur noch schwach gelb oder grau gefärbt war. Vollständig weiss konnte der Verf. das Morphin auf angegebene Art nicht erhalten. Er verband desshalb mit der gewichtsanalytischen Bestimmung noch die maassanalytische, indem er den Niederschlag in einer gemessenen Menge titrirter Schwefelsäure löste und mit Natronlauge mit Hülfe von Lackmus- und Curcumapapier zurücktitrirte. Die maassanalytische Bestimmung ist sehr von der Genauigkeit des Arbeitens abhängig, indem ein hierbei stattfindender kleiner Fehler wegen des hohen Aequivalentgewichts des Morphins *) sehr ins Gewicht fällt. Den Grad der Uebereinstimmung zwischen beiden Verfahrungsarten zeigt folgende Tabelle:

	Morphingehalt: gewogen:	Morphingehalt: titrirt:
1. Französisches Opium	11,1	11,9
2. Patna Opium	3,2	3,8

*) $C_{17}H_{19}NO_3 = 285$.

	Morphingehalt. gewogen:	Morphingehalt. titrirt:
3. Guévé Opium	4,6	5,1
4. „ „	4,1	4,9
5. Smyrnaer Opium	7,8	8,3
6. Smyrnaer-Opium	4,9	5,6
7. Smyrnaer-Opium	7,1	7,5
8. Aegyptisches Opium	3,4	3,9.

G. Fleury*) empfiehlt ein Verfahren zur Morphinbestimmung im Opium, welches im Wesentlichen schon früher von H. Hager**) mitgetheilt worden ist, und das dem Verf. unbekannt geblieben zu sein scheint. Das abgeschiedene Morphin wird nach Fleury nicht auf einem gewogenen Filter gesammelt (wie nach Hager), sondern durch eine titrirte Lösung von Oxalsäure gebunden und der Ueberschuss der letzteren darauf mit Normalnatronlösung hinweggenommen. Da man zur Neutralisation von 0,1 Grm. wasserfreiem Morphin 0,0221 Grm. kryst. Oxalsäure bedarf, so werden je 10 CC. einer Lösung, welche im Liter 4,42 jener Säure enthält, genau 0,2 Grm. Morphin anzeigen. Bei der Titration bedient sich der Verf. zur Erkennung des Endpunktes eines alkoholischen Auszuges von St. Marthaholz, wie diess von Guilliermond bei der Titrirung des Chinins zuerst in Anwendung gebracht wurde. Der kleinste Ueberschuss von freiem Alkali bewirkt dann eine intensive Röthung der Flüssigkeit***). Der Fehler, welcher sich bei der Titrirung einstellt, soll nicht mehr als 1 Mgrm. für 100 Mgrm. Morphin betragen und bei Anwendung einer grösseren Menge Substanz noch geringer sein.

Die Einwendungen, welche man dem Verfahren A. Guilliermonds gegenüber gemacht hat†), sucht Derselbe jetzt theilweise zu entkräften, und gibt sein Verfahren nun in folgender vereinfachter und modificirter Form ††).

15 Grm. Opium von mehreren Broden werden in einem Mörser zerrieben und mit 110 Grm. Alkohol von 70° (120 CC.) übergossen. Nachdem die Opiummasse extrahirt ist, was nur etwa eine halbe Stunde dauert (?), wiegt man wieder und ergänzt nöthigen Falls den

*) Journ. de pharm. et de chim. T. 6, pag. 99.
**) Diese Zeitschr. Bd. 4, pag. 204.
***) Vergl. Bd. 1, pag. 381 dieser Zeitschr.
†) Siehe z. B. diese Zeitschr. Bd. 1, pag. 382.
††) Journ. de pharm. et de chim. T. 6, pag. 102.

verdunsteten Alkohol durch Zusatz von neuem bis zum Gewicht von 125 Grm. Darauf schüttelt man um und filtrirt 80 CC., (entsprechend 10 Grm. Opium) in eine Glasflasche ab. In diese Alkohollösung lässt man nun mittelst einer zugespitzten Glasröhre, am besten mit einem Salleron'schen Tropfenzähler, 2 Grm. Ammoniakflüssigkeit auf den Boden des Glasgefässes vorsichtig einfliessen, zieht die Röhre wieder behutsam zurück, und verschliesst die Flasche ohne dabei die Flüssigkeit zu rütteln. Nach Verlauf von 36 Stunden ist das Morphin in gut ausgebildeten, griessartigen Kryställchen von mehr oder weniger röthlicher Farbe ausgeschieden und kann von etwa beigemengtem Narcotin, welches in weissen, glänzenden Nadeln auftritt, leicht durch Waschen mit Wasser gereinigt werden. Obwohl der Alkohol immer eine kleine Menge Morphin gelöst zurückhält, so ist diess Verfahren nach Guillermond immerhin für die Praxis von Werth.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber die Wirkung des Phosphorwasserstoffs auf das Blut und seine Pigmente, Hämoglobin und Hämatin. Koschlakoff und H. Popoff*) haben die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf Blut, Oxyhämoglobin, Kohlenoxydhämoglobin und Hämatin untersucht und sind zu folgenden Resultaten gelangt.

1) Setzt man zu frischem Blut so viel destillirtes Wasser, dass die Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins klar hervortreten (1 Thl. Blut und 47 Thle. Wasser), und leitet man in die erhaltene Lösung reines Phosphorwasserstoffgas, so wird die Blutfarbe nach wenigen Minuten dunkler, das Hellroth geht in Gelbbraun über und die Durchsichtigkeit nimmt ab. Die Streifen des Oxyhämoglobins sind jetzt viel weniger deutlich und auch durch Schütteln mit Luft kann ihre frühere Intensität nicht wieder hervorgerufen werden. Bei fortdauernder Wirkung des PH_3 werden die besprochenen Veränderungen immer deutlicher, die Farbe der Blutlösung wird eine gelb-grün-braune, die Trübung

*) Centralblatt f. d. Medicin. Wissenschaften 1867, p. 403.

nimmt zu und die Streifen des Oxyhämoglobins verschwinden allmählich, so dass sie nach 1½ bis 2stündiger Einwirkung kaum noch wahrnehmbar sind. Dabei ist zu bemerken, dass während der ganzen Zeit der Einwirkung niemals ein Streifen des reducirten Hämoglobins noch des Hämatins bemerkbar wird. Mittelst der bekannten reducirenden Flüssigkeiten kann man jedoch im Blute, welches der Wirkung des PH_3 ausgesetzt ist, so lange die Oxyhämoglobinstreifen noch sichtbar sind, einen Streifen des reducirten Hämoglobins hervorrufen, der durch Schütteln mit Luft wieder verschwindet und durch die Streifen des Oxyhämoglobins ersetzt wird. Nach einigen Stunden bildet sich in der Blutlösung ein grauer Niederschlag und die Flüssigkeit wird klar. Untersucht man den Niederschlag unter dem Mikroskop, so sieht man, dass er aus veränderten Blutkörperchen besteht mit Beimischung einer geringen Quantität einer körnigen Masse. Die Blutkörperchen sind ihrer Pigmente beraubt, körnig und mit sehr scharfen Contouren versehen. Die besprochenen Veränderungen verlaufen noch viel auffallender, wenn man das Blut anstatt mit Wasser mit einer Mischung von 1 Thl. Weingeist und 7 Thln. Wasser verdünnt.

Wenn man PH_3 nicht gar zu lange durch ein mit Wasser verdünntes Blut leitet, so dass die Oxyhämoglobinstreifen noch deutlich zu sehen sind, dann sind die weiteren Veränderungen in demselben ganz wie beim normalen Blute; nach einiger Zeit erscheint der Streifen des reducirten Hämoglobins, welcher beim Aufschütteln mit Luft verschwindet; beim längeren Stehen tritt endlich der Hämatinstreifen auf.

Defibrinirtes, nicht verdünntes Blut widersteht der Wirkung des PH_3 viel länger als verdünntes, wobei die Farbe in eine kirschrothbraune übergeht.

2. In einer Lösung von reinem Oxyhämoglobin treten dieselben Veränderungen wie in einer Blutlösung ein, nur verlaufen sie schneller. Die hellrothe Farbe des Oxyhämoglobins geht nach und nach in eine gelblich-braune über, die beiden Streifen werden allmählich schwächer und verschwinden endlich ganz. Während der Einwirkung treten auch hier die Streifen des reducirten Hämoglobins und des Hämatins nicht auf, kurz das ganze Verhalten ist genau wie das oben bei der Blutlösung beschriebene.

3. Auf das Kohlenoxydhämoglobin wirkt der PH_3 ebenso wie auf Oxyhämoglobin. Die kirschrothe Farbe geht allmählich in eine gelb-grün-braune über, die beiden Streifen des Kohlenoxydhämoglobins werden immer schwächer und verschwinden schliesslich ganz, wobei ebenfalls nie, weder ein Streifen des reducirten Hämoglobins noch des

Hämatins zu bemerken ist. Die nicht ganz verschwundenen Streifen des Kohlenoxydhämoglobins erleiden, wie vordem, keine Veränderung durch Einwirkung der bekannten reducirenden Flüssigkeiten.

4. Eine alkalische Lösung von Hämatin wird leichter durch PH_3 verändert als eine saure. Die alkalische Lösung wurde durch Auflösen von Häminkrystallen in Ammon erhalten. Wirkt auf eine solche PH_3 ein, so geht nach einigen Minuten ihre dichroïstische Farbe in eine grünliche über, die bei weiterer Einwirkung ganz grün wird; ihr Absorptionsstreifen wird allmählich schwächer und verschwindet zuletzt vollkommen. Dabei wurde ebenfalls nie das Auftreten der Streifen des reducirten Hämatins beobachtet. — Leitet man PH_3 in eine alkalische Lösung so lange, bis der Absorptionsstreifen noch nicht ganz verschwunden ist, so lassen sich die Streifen des reducirten Hämatins durch Einwirkung reducirender Flüssigkeiten hervorrufen. — Die beschriebenen Erscheinungen führen zu folgenden Schlüssen:

1. Der PH_3 zersetzt sowohl Hämoglobin wie Hämatin.
2. Der reine PH_3 zersetzt das Hämoglobin und Hämatin ohne sie vorher zu reduciren.
3. Die Ansicht, dass bei der Vergiftung mit PH_3 der Tod in Folge der Reduction des Bluthämoglobins eintritt, ist demnach nicht stichhaltig.

Bei der Darstellung von saurer Hämatinlösung durch Lösung der Hämatinkrystalle in mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol bemerkte H. Popoff, dass, wenn man zuviel Säure nimmt, die Hämatinlösung, anstatt eines Absorptionsstreifens in C. zwei neue Streifen zeigt: einen schmalen links von der Linie D und einen anderen breiten zwischen D und E, nicht weit von der Linie D, fast in der Mitte zwischen den Streifen des Oxyhämoglobins. — Weitere Untersuchungen zeigten, dass diese Streifen der sauren, eisenfreien Hämatinlösung angehören. Uebersättigt man die saure Lösung mit Ammon, so erscheinen statt der erwähnten 2 Streifen vier neue: zwei breite und zwei schmale, der eine von den breiten Streifen liegt rechts von D, der andere rechts von E; in der Mitte zwischen diesen liegt einer von den schmalen Streifen und der andere schmale befindet sich in C. — Löst man Häminkrystalle in concentrirter Schwefelsäure auf und schlägt man die Lösung durch Zusatz von Wasser nieder, so kann man aus dem so erhaltenen ausgewaschenen Niederschlage saure und alkalische Lösungen mit den besprochenen Spectralerscheinungen erhalten.

Zur Gallenfarbstoffprobe. Das von H. Huppert *) angegebene neue Verfahren, Gallenfarbstoff im Harn nachzuweisen, bietet insofern einige Schwierigkeiten, als das Gelingen der Probe abhängig ist von dem Grade der Erhitzung des Pigmentkalks mit der Schwefelsäure. Es ist Huppert**) jetzt gelungen, ein Verfahren zu finden, nach welchem die Darstellung des grünen Pigmentes leicht und völlig sicher gelingt: Von dem auf einem Faltenfilter gesammelten noch feuchten Kalkniederschlag bringt man eine Portion von der Grösse einer halben Haselnuss in ein Reagensglas, füllt dieses zur Hälfte mit absolutem Alkohol und setzt so viel verdünnte Schwefelsäure zu, dass die Flüssigkeit nach dem Umschütteln deutlich sauer reagirt. Der Niederschlag setzt sich einigermaassen langsam aus einer meist grünlich-gelben oder gelblich-grünen Flüssigkeit ab. Erwärmen befördert die Zersetzung und die Farbe der alkalischen Lösung wird deshalb gesättigter. Filtrirt man jetzt ab und kocht das Filtrat, so geht die grünlich-gelbe oder gelblich-grüne Farbe desselben, bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure, schnell in ein prachtvolles Dunkelgrün über, um so schneller, je mehr freie Säure vorhanden ist. Unter Umständen, die noch nicht erforscht sind, nimmt jedoch die Flüssigkeit bei fortgesetztem Kochen zuletzt eine dunkelblaue Farbe an, ähnlich der einer verdünnten Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak. Bei Gegenwart von nur wenig Pigment wird der Alkohol zwar auch unzweifelhaft grün, aber nicht rein grün, sondern zeigt eine Beimischung von Gelb oder Braun. Hat man zu dem Niederschlage nur so viel Säure gesetzt, dass die Flüssigkeit nicht sauer reagirt, so geht ein rein gelbes Harnpigment in die Lösung über, welches beim Kochen mit Schwefelsäure nicht grün wird. Man kann auch so verfahren, dass man den Alkohol sogleich mit dem Niederschlag kocht, ohne erst zu filtriren. Der Niederschlag wird dann schnell weiss, verdichtet sich und setzt sich ziemlich schnell ab. Es tritt aber dabei der Uebelstand ein, dass man während des Kochens den Farbenübergang in der trüben Flüssigkeit nicht so gut verfolgen kann, als in der filtrirten und dass man nach dem Kochen warten muss, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat, ehe man die reine Farbe wahrnimmt. Hierbei tritt häufiger die Blaufärbung der Flüssigkeit ein, während sich gleichzeitig ein schweres gelbes Pulver absetzt, das beim Blauwerden des Filtrates nicht zum Vorschein kam.

---

*) Siehe p. 292.

**) Archiv der Heilkunde Bd. 8, p. 476.

Ob das gelbe Pigment, welches anfangs in Lösung geht und in das grüne übergeführt wird, mit dem Bilirubin identisch ist, muss dahin gestellt bleiben.

Das Bilirubin löst sich nicht ohne Zersetzung in schwefelsäurehaltigem Alkohol, auch beim Kochen oder nach längerem Stehen bleibt der bei weitem grösste Theil des Bilirubins unverändert und die Flüssigkeit färbt sich nicht grün, sondern schwach blau, aber bei Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einer Lösung von Bilirubin in Chloroform, färbt sich das Chloroform in derselben Nüance grün, wie der Alkohol bei der Gallenpigmentprobe.

Ueber einige Bestandtheile des menschlichen Urins. E. Schunck*) fand im filtrirten menschlichen Urin geringe Mengen einer krystallinischen, fetten Säure mit einem Schmelzpunkt von 54,3 ° C. und ausserdem oxalursaures Ammon nach folgendem Verfahren. Frischer, sauer reagirender und zuvor filtrirter Urin wird durch gereinigte Thierkohle filtrirt, wodurch derselbe Farbe und Geruch verliert. Die benutzte Kohle wird darauf mit Wasser bis zur gänzlichen Entfernung der Chlorate und Phosphate gewaschen, in mässiger Wärme getrocknet und schliesslich mit kochendem Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdunsten der weingeistigen Lösung bleibt ein Rückstand, der nach dem Behandeln mit Wasser eine bräunlich-gelbe fettartige Masse zurücklässt, aus welcher schliesslich perlmutterglänzende Blättchen gewonnen werden, die alle Eigenschaften einer Mischung von Palmitin- und Stearinsäure haben. Leider war die erhaltene Menge zu gering (45 Liter gaben nur 0,14 Grm.), um eine eingehendere Untersuchung zu gestatten, so dass es Verf. unentschieden lässt, ob die gefundene Fettsäure eine neue oder ein Gemenge bereits bekannter ist. — Die wässerige Lösung, welche nach der Abscheidung der Fettsäuren aus dem nach dem Verdunsten des alkoholischen Kohlenauszugs gebliebenen Rückstande erhalten wurde, lieferte Krystalle, die, nach Entfernung der syrupartigen Extractivstoffe mit kaltem Alkohol, aus heissem Wasser, nach Behandlung mit wenig Thierkohle krystallisirt, als oxalursaures Ammon $C_6H_7N_3O_8$ erkannt wurden. Die wässerige Lösung derselben gab auf Zusatz von Säure einen Niederschlag von Oxalursäure. Salpetersaures Silberoxyd erzeugte einen in kochendem Wasser unverändert löslichen Niederschlag, der sich beim Erkalten in seidenglänzenden

*) Proceed. of the royal society, Vol. 15, p. 258 und Vol. 16, p. 135 etc.

Nadeln wieder ausschied. Die auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd gebildete Verbindung wurde in wohl ausgebildeten Prismen erhalten. Chlorcalcium bewirkte in der wässerigen Lösung keine Fällung, auf Zusatz von Ammon aber schied sich beim Kochen oxalsaurer Kalk aus. Mit starken Säuren behandelt lieferte die Substanz Oxalsäure und Harnstoff. — Es ist mehr wie wahrscheinlich, dass die Oxalursäure im Organismus durch Oxydation der Harnsäure entsteht, und ebenso, dass die nach längerem Stehen des normalen Harns häufig beobachtete Bildung von Oxalsäure, die als Kalkoxalat zur Ausscheidung kommt, in der Zersetzung der Oxalursäure bei beginnender Gährung des Harns ihren Grund hat. Unklar bleibt aber, wie die fette Säure in dem normalen, sauer reagirenden und noch dazu vorher filtrirten Urin aufgelöst sein konnte.

Einfaches Verfahren zum Nachweis von Harnstoff im Urin. Schüttet man nach Betz*) in ein Proberöhrchen 1 Volum einer concentrirten Weinsäurelösung und giesst dann langsam etwa 2 Volumen Urin darauf, so scheidet sich der Harnstoff sofort in glimmerartig glänzenden Schuppen, die aus Conglomeraten farbloser, an den Enden abgesetzter Säulchen bestehen, aus. Betz hält es sogar für möglich, mit diesem Verfahren eine quantitative Schätzung des Harnstoffs zu verbinden.

Fleischmilchsäure im Harn bei Phosphorvergiftung. O. Schultzen**) fand in dem Urin von Menschen und Thieren nach Phosphorvergiftung, wenn Icterus und Albuminurie festgestellt werden konnten, constant sehr grosse Mengen von Fleischmilchsäure bis über 10 Grm. (in 24 St.?). Der zur Syrupconsistenz eingedampfte Harn wurde mit starkem Alkohol erwärmt, nach 24 Stunden die abgegossene Flüssigkeit eingedunstet, der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether geschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Aethers gebliebene Rückstand (unreine Milchsäure) wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Bleiessig versetzt, das Filtrat vom Bleiüberschuss mit Schwefelwasserstoff und von der Essigsäure durch Abdampfen befreit. Die so gereinigte Säure ergab sich durch Darstellung des Zink-, Kupfer- und Kalksalzes und deren Analyse als Fleischmilchsäure zu erkennen.

---

*) Jahresber. der gesammten Medicin 1866, p. 102.

**) Centralblatt f. medic. Wissenschaften 1867, p. 295.

Bilirubin aus icterischem Harn. Schüttelt man icterischen Harn direct mit Chloroform, so geht nach den Untersuchungen von Schwanda*) nur sehr wenig Bilirubin in dasselbe über. Ebensowenig Erfolg hatte es, als der mit Chloroform geschüttelte Urin erwärmt wurde und auch durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd und Zerlegung der Bleiverbindung wurde kein befriedigendes Resultat erhalten. Verdampft man dagegen den Harn im Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in der nöthigen Menge Wasser, filtrirt, wäscht aus und trocknet, so gibt das in Stücke zerschnittene Filter an warmes Chloroform ziemlich viel Bilirubin ab. Die durch mehrmaliges Ausziehen erhaltenen, intensiv goldgelb gefärbten Lösungen, in welcher Salpetersäure sogleich die schönste Reaction bewirkte, hinterliessen beim freiwilligen Verdunsten eine gelbe harzähnliche Masse, und in derselben zerstreut rothe Punkte, die sich unter der Loupe als Krystalle erwiesen. Die amorphe gelbe Masse löste sich mit Hinterlassung der Krystalle in Alkohol mit schön gelber Farbe. Die Lösung schied nach kurzem Stehen amorphe gelbliche Flocken ab. — Der nach der Behandlung mit Chloroform gebliebene Rückstand löste sich in kochendem Alkohol, theilweise mit bräunlicher Farbe. Die Lösung färbte sich mit Salpetersäure schwach grün, später röthlich. Der nach der Behandlung mit Chloroform und absolutem Alkohol zurückgebliebene unlösliche Rückstand gab, mit Salzsäure behandelt und ausgewaschen, an Chloroform und Alkohol noch sehr geringe Mengen löslicher Gallenfarbstoffe ab, bestand aber grösstentheils aus Harnsäure. Hiernach ergibt sich also, dass Bilirubin in reichlicher, Bilifuscin aber nur in geringer Menge in dem fraglichen Harn enthalten war, und dass ersteres sich aus dem eingedampften und mit kaltem Wasser gewaschenen Rückstande des Harns durch Extraction mit Chloroform fast vollständig erhalten lässt. — Schwanda macht ferner darauf aufmerksam, dass das oben beschriebene Verfahren ungleich mehr leiste, als die von Valentiner angegebene Schüttelung des Harns mit Chloroform, wobei nicht selten der Fall vorkommt, dass eine Wochen ja Monate lang sich nicht klärende und unfiltrirbare Emulsion des Harns mit Chloroform erhalten wird. Versetze man schliesslich seine Chloroformlösung nach Städeler's Methode mit Weingeist und darauf mit 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure, so lasse sich jede Tinte der Reaction in einem besonderen Proberöhrchen für längere Zeit fixiren, und es gewinne dadurch die Gallenfarbstoff- respective die Bilirubinreaction

*) Jahresber. der ges. Medicin 1866, pag. 103.

des Harns eine Feinheit und Sicherheit, wie wohl keine andere Farbenreaction. — Schwanda hat auch nach der beschriebenen Methode den Harn Icterischer quantitativ auf Bilirubin untersucht und dabei von 0,002 bis 0,015 Grm. per Tag gefunden. Bei der Untersuchung des in Alkohol löslichen Theils der Chloroformextracte dieser Harne, welcher eine tief braune Farbe zeigte, ergab sich, dass neben dem Bilifuscin Brücke's ganz kleine Mengen von Bilirubin in die Lösung übergegangen waren.

Quantitative Zuckerbestimmungen im Urin durch Circumpolarisation. Tscherinoff*) hat eine Reihe vergleichender Zuckerbestimmungen im diabetischen Harn angestellt, die den Zweck hatten, die schon von Listing**) und Ventzke***) beobachteten Verschiedenheiten in dem Drehungsvermögen des Harnzuckers zu prüfen. Es diente dazu der Harn von drei verschiedenen Kranken. Die chemische Bestimmung des Zuckers wurde nach Brückes†) Methode ausgeführt, — zur optischen diente ein Ventzke-Soleil'scher Apparat von Opticus Schmidt in Berlin. Ein Theilstrich desselben entsprach, was durch Controlversuche bestätigt wurde, 1 Grm. krystallisirtem Traubenzucker in 100 CC. Flüssigkeit. Ausserdem wurden auch noch einige Parallelversuche mit dem Mitscherlich'schen Apparate angestellt. Der Verf. theilt 26 Versuche mit, aus welchen sich ergibt, dass die erhaltenen Zahlen nicht mit der Annahme übereinstimmen, nach welcher stets nur Traubenzucker von den gewöhnlichen Eigenschaften als einzig drehender Körper im Harn enthalten sei, da die Werthe der optischen Probe oft so viel von der chemischen Bestimmung abweichen, dass man die Differenzen nicht auf Beobachtungsfehler schieben kann††). — Die Differenzen der optischen Bestimmungen ergeben gegenüber den chemischen theils ein Minus, theils ein Plus. Im ersteren Falle kann man annehmen, dass im Harn noch eine andere reducirende, aber die Polarisationsebene nicht drehende Substanz enthalten war, sei es optisch inactiver Zucker oder irgend ein anderer Stoff (Harnsäure war vor der chemischen Prüfung abgeschieden), oder dass neben dem rechts drehenden gewöhnlichen Traubenzucker noch eine geringe Menge links drehenden Zuckers oder irgend eines anderen Körpers vorhanden war.

---

*) Jahresber. der gesammten Medicin 1866, pag. 102.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 95, pag. 93.

***) Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 25, pag. 79.

†) Wiener medic. Zeitung 1860, Nr. 12 und 13.

††) Vergl. pag. 462.

— Da wo sich ein Plus ergab, kann wohl nur angenommen werden, dass der Harnzucker wenigstens theilweise ein höheres Drehungsvermögen als der gewöhnliche Traubenzucker besass oder dass ein anderer rechts drehender aber nicht reducirend wirkender Körper vorhanden war. Es kann demnach nach den vorliegenden Versuchen die Menge des Zuckers im Harn aus der Drehung der Polarisationsebene nur annähernd richtig bestimmt werden.

Ueber den Nachweis des Eiweisses im Harn mittelst Salpetersäure. William Roberts *) empfiehlt eine Methode Urin auf Albumin mit Salpetersäure zu prüfen, die jedoch in keinem Punkte von dem Heller'schen Verfahren, wie dasselbe schon in mehreren Auflagen meiner Harnanalyse **) beim Albumin beschrieben ist, abweicht. Neues enthält die Mittheilung nicht.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

Entdeckung des Thalliums in gerichtlichen Fällen. Der Nachweis des Thalliums in gerichtlichen Fällen gelingt nach den Untersuchungen von W. Marmé ***) am sichersten, wenn man die zu untersuchenden festen Theile mit angesäuertem Wasser auszieht, die Lösungen, wenn nöthig, entfärbt, oder von organischen Stoffen nach bekannten Methoden befreit und die eingeengte Flüssigkeit der Elektrolyse unterwirft. Das auf diese Weise an einem Platindraht fixirte und vorsichtig mit destillirtem Wasser von anhängender Flüssigkeit gereinigte Metall bringt man dann direct in die Flamme des Spectralapparates, wobei jedoch ausser der Kathode auch die Anode zu prüfen ist. Bei diesem Verfahren ist in 100 CC. Harn noch der billionste Theil eines Grms. schwefelsauren Thalliums nachzuweisen.

Nachweisung des Caffeïns (Theïns) in Vergiftungsfällen. A. Strauch †) stellte über die physiologische Wirkung des Caffeïns mit Katzen, Kaninchen und Meerschweinchen Versuche an. Der Tod trat bei den verschiedenen Katzen durch 0,25 Grm. Caffeïn

*) Aus ärztl. Intelligenz-Bl.; auch Pharm. Centralhalle 1867, p. 182.

**) 5. Aufl., p. 58.

***) Schmidt's Jahrbücher d. gesammt. Medicin Bd. 135 p. 286.

†) Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. Bd. 16 p. 174.

nach 35 Minuten, durch 0,375 Grm. nach 28 Minuten, durch 0,5 Grm. nach 20 Minuten ein; 0,25 Grm. wurden zweimal ohne sichtliche Wirkung gegeben. Kaninchen vertrugen 0,25 Grm. gut, sie starben von 0,375 Grm. nach 2 Stunden 11 Minuten und 5 Stunden 30 Minuten; von 0,5 Grm. nach 1 Stunde 22 Minuten und 5 Stunden 33 Minuten. Meerschweinchen starben von 0,25 Grm. nach 1 bis 2 Stunden. Der chemische Nachweis des Alkaloïds gelang im Blute und Magen der vergifteten Thiere stets; ebenso im Urin und der Galle. Das Blut wurde im Wasserbade eingedampft, die trockene Masse mit Chloroform behandelt, die klare Chloroformlösung verdunstet und mit dem Rückstande die Schwarzenbach'sche *) Reaction gemacht. Man übergiesst zu diesem Zweck den fraglichen Rückstand mit Chlorwasser und verdampft dieses, wobei eine gelbrothe Masse hinterbleibt, die mit Ammon eine dem Murexyd gleiche Purpurfarbe zeigt, sich mit derselben Farbe in Wasser löst, aber zum Unterschied von Harnsäure durch Zusatz von Kalilauge nicht violett, sondern gelblich wird. — Magen nebst Inhalt und Darm erwärmte Strauch mit verdünnter Salzsäure und filtrirte durch ein mit Wasser benetztes Filter. Urin und Galle wurden mit Ammon schwach alkalisch gemacht, mit Chloroform geschüttelt und die erhaltene Chloroformlösung verdunstet. Um zu ermitteln, ob nach dem Verfahren von Stas in etwaigen Vergiftungsfällen das Caffeïn aufgefunden werden könne, wurden Magen und Dünndarm eines der vergifteten Kaninchen mit Wasser angerührt, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, im Wasserbade zur Trockne eingedampft, der trockne Rückstand mit absolutem Alkohol bei 60 — 70° C. einige Zeit digerirt, nach dem Erkalten filtrirt, die rückständige Masse noch einmal mit Alkohol behandelt und die alkoholischen Auszüge über Schwefelsäure verdunstet. Der gebliebene Rückstand wurde mit kaltem absolutem Alkohol aufgenommen, die Lösung wieder verdunstet, der Rückstand mit wenig Wasser behandelt, filtrirt, das Filtrat mit einigen Tropfen Kalilauge alkalisch gemacht und mit Aether geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine etwas fettige krystallinische Masse, welche die Reactionen des Theïns zeigte. — Ebenso zweckmässig erwies sich die von Sonnenschein angegebene Methode mit Phosphormolybdänsäure. Auch in einem in völlige Verwesung übergegangenen Katzenmagen gelang es dem Verf. das Theïn mikroskopisch wie chemisch mit aller Schärfe nachzuweisen.

*) Diese Zeitschrift Bd 1, p. 229.

Sachregister.

Autorenregister.

Corrigenda:

Seite 49, Zeile 10 v. u. lies: bei *g* statt bei *d*.

„ 51, Zeile 15 v. o. lies: $\frac{(y . 74,7)2,25}{0,125}$ statt: $\frac{(y . v)2,25}{a}$

„ 78, ff. bedeutet $\acute{C}o_2$ immer $2\acute{C}o$ und $\overset{'''}{C}o_2$ immer ($\overset{'''}{C}o_2$).

„ 122, Zeile 4 v. u. lies: V. Merz statt Merz

„ 213, Anm., lies: Pogg. Ann. CXXIX, pag. 637 statt: XXIX etc.

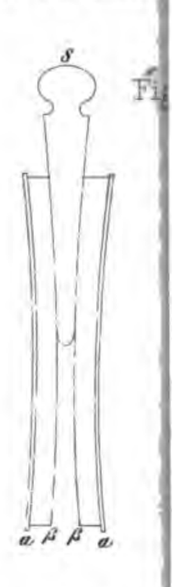
„ 227, Anm., Zeile 2 v. u. lies: pag. 198 statt 287.

„ 250. Zeile 12 v. n. lies: Julius Kühn (in Halle) statt Kühn.

„ 303, „ 4 v. u „ Koppe statt Kopp

Anzeigen.

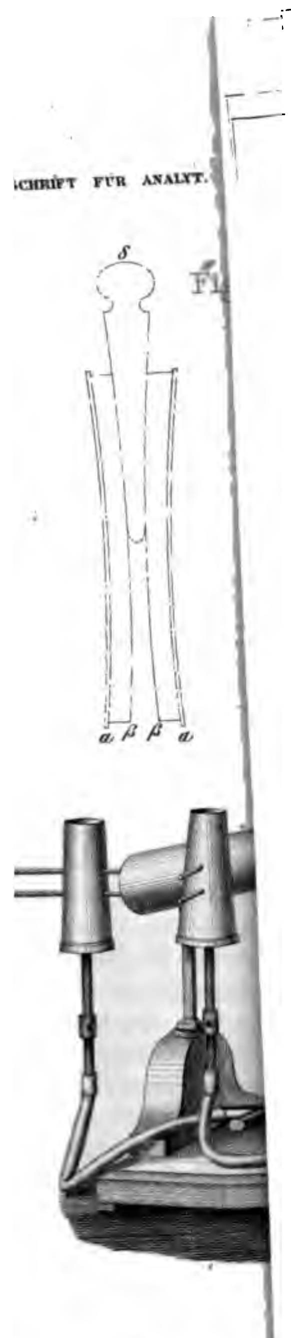
Fi





stah v. F. Wirtz in Darmstadt





Anst. v F. Wirtz in Darmstadt

